



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**VYUŽITÍ TECHNOLOGIE STUDENÉ KINETICKÉ DEPOZICE
NA MATERIÁLECH POUŽÍVANÝCH V ELEKTROTECHNICE**

USE OF COLD KINETIC DEPOSITION TECHNOLOGY ON MATERIALS USED IN ELECTRICAL
ENGINEERING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Maroš Sámel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Binar, Ph.D.

BRNO 2021

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Maroš Sámel

ID: 171282

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Využití technologie studené kinetické depozice na materiálech používaných v elektrotechnice

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Objasněte princip a využití technologie studené kinetické depozice na materiálech. Rovněž popište procesní parametry technologie cold spray (efektivitu depozice, kritickou rychlost částic, teplota plynu a tlak, velikost částic, úhel dopadu částic) a případně jejich vliv na kvalitu vytvořeného povlaku. Na vybraném materiálu naneste povlak metodou cold spray a podrobte jej testování korozního napadení v solné komoře s různou dobou depozice. Na základě provedeného výzkumu uveďte jednoduchý příklad možného využití zkoumané technologie cold spray.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 24.5.2021

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Binar, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Účelom tejto diplomovej práce je zoznámenie sa s problematikou studenej kinetickej depozície (cold spray), pochopenie a porozumenie princípu fungovania tejto metódy, následné vyhodnotenie výhod a nevýhod oproti konvenčným tepelným metódam, jednoduché zhrnutie aplikácií cold sprayu vzhľadom na rôzne materiály. Nasleduje zhrnutie vlastností a využitia často aplikovaných kovov v elektrotechnike, hliníku a medi, popis korózie kovov a porozumenie diagnostickej metódy akustickej emisie.

V praktickej časti bola vytvorená vzorka s nánosom medeného povlaku, metódou cold spray, na hliníkovom substráte. Následne bola táto vzorka rozdelená pre korózne testy, kedy boli rozdelené vzorky vystavené koróznemu prostrediu pre rôzne doby expozície. Rozsah koróznej degradácie vzoriek bol vyhodnotený pomocou akustickej emisie a metalografického rozboru pre korózne zaťažené vzorky po dobu 100, 200 a 300 hodín. Na záver bol vytvorený ilustračný návrh aplikácie technológie cold spray.

Kľúčové slová

Studená kinetická depozícia (cold spray), povlak, substrát, korózia, hliník, meď, akustická emisia, metalografia.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is to get a better understanding of cold kinetic deposition (cold spray), principles of functioning of this method followed by an evaluation of advantages and disadvantages of cold spray and its comparison to conventional thermal methods and a simple summary of the practical use of cold spray with respect to different materials. Next there is a summary of the properties and uses of frequently applied metals in electrical engineering, aluminium and copper, description of metal corrosion and an understanding of the diagnostic method of acoustic emission.

In the practical part, a sample with copper cold spray coating on aluminium substrate was created. Following, this sample was split for corrosion tests, where the split samples were exposed to a corrosive environment for different times of exposure. The extent of corrosion degradation of the samples was evaluated by acoustic emission and metallographic analysis for corrosion-loaded samples for 100, 200 and 300 hours. In the end, an illustrative design of the application of the cold spray technology was created.

Keywords

Cold kinetic deposition (cold spray), coating, substrate, corrosion, aluminium, copper, acoustic emission, metallography.

Bibliografická citace

SÁMEL, Maroš. *Využití technologie studené kinetické depozice na materiálech používaných v elektrotechnice*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134503>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Binar.

Prehlásenie autora o pôvodnosti diela

Meno a priezvisko študenta:	<i>Bc. Maroš Sámel</i>
VUT ID študenta:	<i>171282</i>
Typ práce:	<i>Diplomová práca</i>
Akademický rok:	<i>2020/21</i>
Téma záverečnej práce:	<i>Využití technologie studené kinetické depozice na materiálech používaných v elektrotechnice</i>

Prehlasujem, že svoju záverečnú prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho záverečnej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej záverečnej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto záverečnej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa: 24. mája 2021

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Tomášovi Binarovi, PhD. Za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc pri spracovaní tejto diplomovej práce. Taktiež ďakujem doc. Ing. Petrovi Křivíkovi, PhD., Ing Jaroslavovi Belkovi a Ing. Michalovi Šustrovi, PhD. za cenné rady v rámci konzultácií tejto práce.

V Brne dňa: 24. mája 2021

podpis autora

OBSAH

ZOZNAM OBRÁZKOV	9
ZOZNAM TABULIEK	12
ÚVOD	13
1. TEORETICKÁ ČASŤ	14
1.1 HISTÓRIA TECHNOLOGIE STUDENEJ KINETICKEJ DEPOZÍCIE	14
1.2 ZÁKLADNÝ PRINCÍP FUNGOVANIA COLD SPRAYU	15
1.3 PROCESNÉ PARAMETRE COLD SPRAYU	16
1.3.1 Efektivita depozície	17
1.3.2 Kritická rýchlosť častíc	17
1.3.3 Teplota plynu a tlak	19
1.3.4 Veľkosť častice	20
1.3.5 Uhol dopadu častíc	21
1.4 NÍZKOTLAKOVÝ A VYSOKOTLAKOVÝ COLD SPRAY A ICH VARIÁCIE	22
1.5 PRINCÍP MECHANIZMU STUDENEJ KINETICKEJ DEPOZÍCIE	23
1.6 VÝHODY A NEVÝHODY COLD SPRAYU A POROVNANIE S KONVENČNÝMI METÓDAMI NANÁŠANIA POVLAKOV	24
1.6.1 Materiálové vlastnosti naneseného povlaku	24
1.6.2 Výrobné procesy	29
1.6.3 Procesné obmedzenia	31
1.7 APLIKÁCIE COLD SPRAYU V PRAXI	32
1.7.1 Povrchová úprava dielov	33
1.7.2 Oprava dielov	36
1.7.3 Aditívna výroba	37
1.8 MEĎ, HLINÍK, ICH ZLIATINY A VYUŽITIE	38
1.8.1 Hliník	38
1.8.2 Meď	40
1.9 KORÓZIA KOVU	42
1.9.1 Typy korózneho napadnutia	42
1.9.2 Korózia a cold spray	48
1.10 AKUSTICKÁ EMISIA	49
2. PRAKTICKÁ ČASŤ	51
2.1 VÝROBA VZORIEK	51
2.2 DELENIE VZORKY	54
2.3 KORÓZNE TESTY	57
2.4 ANALÝZA KORÓZNEHO NAPADNUTIA POMOCOU AKUSTICKEJ EMISIE	61
2.5 ANALÝZA KORÓZNEHO NAPADNUTIA POMOCOU METALOGRAFICKÉHO ROZBORU	64
2.5.1 Meranie vybraných parametrov korózneho napadnutia	73
3. PRÍKLAD APLIKÁCIE TECHNOLOGIE COLD SPRAY V ELEKTROTECHNIKE	80
3.1 MODEL STÝKAČA – NÁVRH MIESTA APLIKÁCIE POVLAKU METÓDOU COLD SPRAY	81
3.1.1 Vyhodnotenie aplikácie na dotykových plochách spínacích a hlavných kontaktov	85
4. DISKUSIA VÝSLEDKOV	87

4.1	VÝROBA VZORKY	87
4.2	KORÓZNE TESTY	87
4.3	AKUSTICKÁ EMISIA	88
4.4	METALOGRAFICKÝ ROZBOR	88
4.5	NÁVRH APLIKÁCIE - STÝKAČ	90
ZÁVER		91
LITERATÚRA		93
ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV		98
ZOZNAM PRÍLOH		100

ZOZNAM OBRÁZKOV

1:	Graf závislosti efektivity depozície na rýchlosti nanášaných častíc. Prevzaté a upravené z [2].	14
2:	Jeden z prvých prístrojov A. Papyrina využívajúci studenú kinetickú depozíciu kovových častíc. Prevzaté z [2].	15
3:	Schematické znázornenie procesu cold spray. Prevzaté a preložené z [5].	16
4:	Graf závislosti účinnosti depozície na rýchlosti častíc s vyznačenou kritickou rýchlosťou častíc. Preložené a prevzaté z [7].	17
5:	Porovnanie kritických rýchlostí častíc pre rovnice 1.2 a 1.3 s experimentálnym sprejovým pokusom. Prevzaté a upravené z [9].	19
6:	Graf závislosti rýchlostí častíc na jej rozmere pre použité plyny: dusík a hélium (tlak plynu 0,7 MPa a teplota 573 K). Prevzaté a preložené z [10].	20
7:	Graf závislosti rýchlostí častíc na ich veľkosti. Prevzaté a preložené z [10].	21
8:	Dopad častíc prášku Al6061-T6 pod rôznymi uhlami. Prevzaté a preložené z [13].	22
9:	Porovnanie podielu kyslíku pre nános vrstvi Cu metódou konvenčného tepelného plazmového sprejovania a cold sprayu. Metalografický výbrus, priblíženie 200x. Prevzaté a preložené z [10].	26
10:	Porovnanie elektrickej vodivosti pre nános medi (pri rôznych procesných parametroch) pre vysokotlakový cold spray, nízkotlakový cold spray a čistú med' podľa medzinárodného štandardu žihanej medi (IACS). Prevzaté a preložené z [10].	27
11:	Porovnanie pórovitosti pre prvok cín pre metódy konvenčného tepelného sprejovania (plameňom - vľavo) a cold sprayu (vpravo). Metalografický výbrus s priblížením 100x. Prevzaté a preložené z [10].	28
12:	Ilustrovaný obrázok palivového kontajneru nukleárneho reaktoru s nánosom korozívne-ochranného povlaku pomocou metódy cold spray. Prevzaté z [15].	31
13:	Medená vrstva nanosená metódou DBC (hore) a cold sprayom (dole) na povrch keramického substrátu Al ₂ O ₃ . Prevzaté z [19].	35
14:	Medená prípojnice (Copper) s nánosom cínového povlaku (Tin) na zabránenie korózií a zvýšenie elektrického kontaktu. Prevzaté z [15].	35
15:	Schematický proces opravy dielov. a) Poškodená časť, b) obrábanie poškodených častí, c) vyplnenie medzery povlakom cold sprayu, d) obrábanie na obnovenie pôvodnej geometrie dielu. Prevzaté z [16].	36
16:	Aplikácia titánového povlaku pomocou metódy cold spray na jednotlivé časti vrtuľníku Seahawk. č.1. predstavuje aplikáciu na montážnu plochu modulu vrtule, ktorá slúži na ochranu proti korózií a obnove geometrie. č.2 aplikácia titánu na vstupný modul a tvarovacie plochy. č.3 – aplikácia titánu na hlavný modul. č.4 a 5. - aplikácia na pristávacie nohy kvôli ochrane proti korózií a oxidácií. Prevzaté z [15].	37
17:	Rovnomerná korózia. Prevzaté z [53].	43
18:	Štrbinová korózia. Prevzaté z [53].	44
19:	Bodová korózia. Prevzaté z [53].	45
20:	Interkryštalická korózia (vľavo) a transkryštalická korózia (vpravo). Prevzaté z [53].	45
21:	Kroky eróznej korózie: a) Rýchloprúdne prostredie pôsobí na povrch materiálu. b) Prostredie začína vytvárať priehlbiny. c) Vytvorenie priehlbiny. d) Prehlbovanie koróznej priehlbiny. Prevzaté z [54].	46
22:	Galvanická korózia. Prevzaté a preložené z [55].	47
23:	Znázornenie prístroju Impact Cold Spray System 5/11 (hore) a jeho ilustračné rozloženie na pracovisku (dole). Prevzaté z [45].	52
24:	Schematické znázornenie procesu cold spray. Vlastná tvorba.	52

25:	Schematické znázornenie posuvu dýzy OUT1, červené šípky značia smer aplikácie prášku. Vlastná tvorba.	53
26:	Vizualizácia vzniknutej vzorky nánosu medi na hliníkovom substráte. Pohľad zvrchu (hore) a pohľad spredu (dole). Vlastná tvorba.	54
27:	Prístroj LECO MSX250 série A. Prevzaté z [47].	55
28:	Vizualizácia rezov vzorky. Vlastná tvorba.	55
29:	Rezný kotúč Struers 54A25. Prevzaté z [48].	56
30:	Vizualizácia deliaceho procesu. Vľavo fotka po umiestnení vzorky do prístroja, pred delením. Vpravo fotka počas delenia. Vlastná tvorba.	56
31:	Rozdelené vzorky z pohľadu vrstvy Cu nanesej cold sprayom (vpravo) a z pohľadu hliníkového podkladu (vľavo). Vlastná tvorba.	57
32:	Soľná komora S 1000 M-TR. Prevzaté z [49].	57
33:	Umiestnenie testovaných vzoriek v komore s pripevnenými snímačmi pre akustickú emisiu. Vlastná tvorba.	58
34:	Vzorka 1 po umiestnení do soľnej komory pred koróznym testom (hore) a po koróznom zaťažení po dobu 100 hodín (dole). Vlastná tvorba.	59
35:	Vzorka 3 po umiestnení do soľnej komory a po koróznom zaťažení po dobu 200 hodín. Vlastná tvorba.	59
36:	Vzorka 4 po umiestnení do soľnej komory a po koróznom zaťažení po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.	60
37:	Rozložené vzorky 4, 3 a 1 po korózných testoch. Vzorka 2 je etalónová, pre porovnanie. Vlastná tvorba.	60
38:	Parametre snímača MTR-15. Graf (obrázok dole), vyjadruje základné parametre snímača Count a RMS v porovnávacej charakteristike Prevzaté z [52].	62
39:	Porovnanie výsledných grafov zo snímačov 1 a 3 s vyznačenými dôležitými prekritmi. Vlastná tvorba.	63
40:	Graf reprezentujúci priebeh korózneho napadnutia skúšobnej vzorky 4 po dobu 300 hodín. Šípky reprezentujú zvýšenie, prípadnú stagnáciu korózne degradácie. Vlastná tvorba.	64
41:	Vizualizácia záujmovej oblasti metalografického rozboru vytvorenej vzorky. Vlastná tvorba.	65
42:	Delaminácia vzorky 4 po koróznom zaťažení po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.	65
43:	Mirkoštruktúra nánosu Cu vrstvy cold sprayom na Al substráte. Priblíženie 50x. Vlastná tvorba.	66
44:	Premiešanie kovov Al a Cu na ich rozhraní. Priblíženie 200x. Vlastná tvorba.	67
45:	Analýza etalónovej vzorky 2 (hore) a presakovanie leštiacej kvapaliny cez póry a mikrostiahnutia vo vzorke 1 (dole). Priblíženie 400x (hore) a 200x (dole). Vlastná tvorba.	68
46:	Stav nástreku pre vzorku 2 po 100 hodinách v korózne komore. Hore fotka približne 8 mm od okraju vzorky s vyznačením prepojenia miest so vznikom oxidických obálok. Dole fotka s okrajom vzorky s vyznačenou delamináciou. Priblíženie 200x (hore) a 50x (dole). Vlastná tvorba.	69
47:	Korózne napadnutie rozhrania Al-Cu u vzorky 1. Priblíženie 400x. Vlastná tvorba.	70
48:	Úplná delaminácia vzorky 3 (hore) s „rovnoobežnými“ trhlinami s rozhraním Al-Cu (v strede) a s kolmou trhlínou (dole). Priblíženie 50x (hore), 200x (v strede), 400x (dole). Vlastná tvorba.	71
49:	Korózne napadnutie rozhrania Al-Cu u vzorky 2. Priblíženie 50x. Vlastná tvorba.	72
50:	Úplné odkorodovanie v rozhraní Al-Cu, ale aj v Cu nástreku a Al substráte. Priblíženie 50x (hore), 200x (dole). Vlastná tvorba.	72
51:	Tvorba oxidov medi na vzorke 3. Priblíženie 400x. Vlastná tvorba.	73
52:	Histogram dĺžok oblasti s relatívne vyššou hrúbkou vrstvičky oxidov na rozhraní Al-Cu. Obrázok hore je pre etalónovú vzorku 2, dole pre vzorku 1 po korózne degradácii po dobu 100 hodín. Vlastná tvorba.	76

53:	Histogram dĺžok pozdĺžnych trhlín v nástreku Cu. Obrázok hore je pre vzorku 3 po koróznej degradácii po dobu 200 hodín, dole pre vzorku 4 po koróznej degradácii po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.	77
54:	Porovnanie hĺbky priečných trhlín (PT) v Cu nástreku pretínajúcich Cu nástrek úplne (hore) a Cu nástrek čiastočne (dole). Klasifikátor 3 je vzorka 3 a 4 je vzorka 4. Vlastná tvorba.....	79
55:	Stýkač pred zopnutím (vľavo), po zopnutí (vpravo). Cievka s jadrom (1), pružina (2), kotva z kovového jadra (3), pevné kontakty (4), hlavné (silové) spínacie kontakty (5), vzniknuté magnetické pole (6), zopnutie s elektrickým obvodom (7). Prevzaté a prerobené z [56].....	80
56:	Stýkač namodelovaný v programe SolidWorks s plastovým krytím (hore) a bez krytia (dole), na ktorom je cievka s jadrom (1), pružina (2), kotva z kovového jadra (3), pevné kontakty (4), hlavné (silové) spínacie kontakty (5) a dotykové plochy spínacích a pevných kontaktov (6). Vlastná tvorba.	82
57:	Výrez z výkresu namodelovanej sústavy stýkača. Pohľad z vrchu sústavy (vľavo hore), trimetrický (vpravo hore), pohľad spredu (vľavo dole), pohľad z boku (vpravo dole). Vlastná tvorba.....	83
58:	Vizualizácia nánosu povlaku metódou cold spray vyznačené červenou farbou. Vlastná tvorba.....	84

ZOZNAM TABULIEK

1:	Tabuľka efektivity depozície a sily spoja pre rôzne uhly nánosu povlaku. Vlastná tvorba. [12], [13]	22
2:	Porovnanie základných parametrov nízkotlakového a vysokotlakového cold sprayu. Vlastná tvorba.	23
3:	Výskyt problematických miest v hodnotených vzorkách. Vlastná tvorba.	73
4:	Tabuľka efektivity depozície a sily spoja pre rôzne uhly nánosu povlaku. Vlastná tvorba.	74
5:	Tabuľka vybraných štatistických parametrov.	75
6:	Tabuľka štatistických parametrov priechodných a neúplných trhlín v Cu nástreku. Vlastná tvorba.	78

ÚVOD

Progresívna metóda studeného kinetického nanášania povlakov (z angličtiny skrátené „cold spray“) sa stala v posledných rokoch témou zvýšeného záujmu najmä v oblasti elektrotechnického a strojárenského priemyslu. Jedná sa o metódu nanášania povlakov urýchlením častíc deponovaného prášku na materiál substrátu, kedy teplota plynu, ktorým sú častice prášku urýchľované, nepresahuje teplotu tavenia týchto častíc a teda tieto častice neprechádzajú zmenou fázy skupenstva. Častice sú na povrch substrátu prichytávané vďaka vysokej plastickej deformácii, čo spolu s nemennosťou fázy skupenstva ponúka radu výhod oproti konvenčným tepelným metódam nanášania povlakov. Vďaka metóde cold spray sa mikroštruktúra naneseného povlaku minimálne modifikuje, povlak dosahuje vysokej hustoty a malej pórovitosti, dochádza k nízkej oxidácii povlaku a to má za následok vysokú odolnosť voči korózií. Taktiež vzniknutý povlak má skvelé elektrické a tepelné vodivosti.

V prvej, teoretickej kapitole, sú priblížené poznatky potrebné k pochopeniu fungovania metódy cold spray a jej procesných parametrov. Následne sú odvodené výhody a nevýhody tejto metódy v porovnaní s konvenčnými tepelnými metódami nánosu povlakov. Ďalej je v práci popísané aplikačné využitie tejto metódy, primárne pre elektrotechnický a strojárenský priemysel, vzhľadom na často využívané kovové materiály v týchto odvetviach. K záveru tejto kapitoly sú v práci objasnené vlastnosti a využitie kovových materiálov (hliníku a medi) primárne pre elektrotechnický priemysel a je rozobratá tematika korózie kovu spolu s priblížením diagnostickej metódy na analýzu korózneho napadnutia – akustickej emisie.

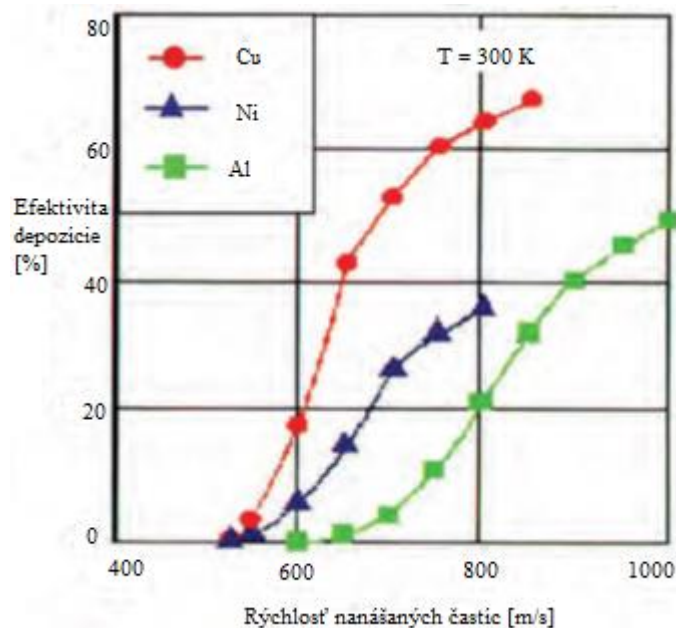
V druhej, praktickej časti, je pozornosť upriamená na výrobu vzoriek pomocou metódy cold spray, kedy bol touto metódou nanášaný prášok medi na povrch hliníkového substrátu. Vyrobené vzorky boli následne vystavené agresívnym koróznym podmienkam v soľnej komore po dobu 100, 200 a 300 hodín. Potom sa sledoval vplyv koróznej degradácie (pre uvedené doby expozície) na nánose vrstvy cold sprayom, na rozhraní tejto vrstvy s podkladom substrátu, a aj na substráte samotnom. Na analýzu a vyhodnotenie koróznej degradácie boli využité metódy akustickej emisie a metalografického rozboru. V poslednej časti tejto kapitoly je prezentovaný možný ilustračný návrh aplikácie technológie cold spray, s predstavením výhod tejto aplikácie na vybranej elektrotechnickej súčiastke – stýkači.

1. TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 História technológie studenej kinetickej depozície

Technológia studenej kinetickej depozície bola vynájdená a patentovaná doktorom Anatolii Papyrinom a jeho spolupracovníkmi na Inštitúte teoretickej a aplikovanej mechaniky v Novosibirsku, v Rusku, v 80. rokoch 20. storočia. Napriek tomu, že od roku 1902 sa objavilo viacero patentov, ktoré pripomínali dnešnú technológiu studenej kinetickej depozície, ani jeden z nich sa neuchytil. Výskumní pracovníci pod vedením Anatoliiho Papyrina prevádzali experimenty v aerodynamickom tuneli, kedy skúmali telesá a ich povrchy vystavené dvojfázovému prúdeniu plynu s pevnými časticami a snažili sa vyvrátiť dovtedy zaužívanú pravdu, že schopnosť tvoriť povlaky na povrchoch materiálov majú iba roztavené častice, čo sa im aj podarilo. [1], [2]

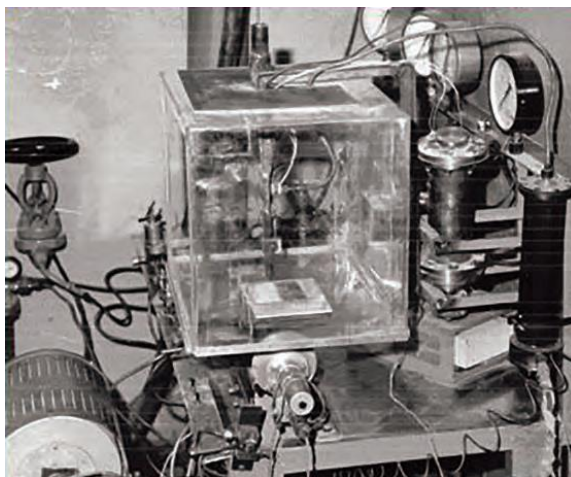
Vedci začali následne študovať podmienky a parametre vzniku zachytávania častíc na povrchoch materiálov, ako napríklad veľkosť a materiál častíc, parametre plynu, teplotu plynu a materiál substrátu. Taktiež prišli na to, že ak zvýšia rýchlosť častíc, účinok dopadu častíc sa zmenil a častice sa začali lepšie zachytávať a akumulovať na povrchu materiálu, čo vyobrazuje Obrázok 1. [1], [2]



Obrázok 1: Graf závislosti efektivity depozície na rýchlosti nanášaných častíc. Prevzaté a upravené z [2].

Výsledky experimentov A. Papyrina a jeho tímu ukazujú, že efektivita studenej kinetickej depozície narastá so zvyšujúcou sa rýchlosťou nanášaných častíc a je rozdielna pre rôzne materiály. [2]

V jednom z neskorších experimentov použili ako hnací plyn hélium s rýchlosťou 400 - 450 m/s, ktorý niesol častice hliníku pri teplote $T = 280$ K. Zistili, že za týchto špecifických okolností sa vstreknuté hliníkové častice, obsiahnuté v plynovom prúde, zachytili na hranách povrchu materiálu a vytvorili povlakovú vrstvu bez pórov. Práve tento experiment, kedy pri relatívne nízkej teplote a vysokej rýchlosti plynu naniesli vrstvu povlaku na materiál, dal vznik novej technologickej metóde nazývanej cold spray (prístroj vyobrazený na Obrázku 2). [1], [3]



Obrázok 2: Jeden z prvých prístrojov A. Papyrina využívajúci studenú kinetickú depozíciu kovových častíc. Prevzaté z [2].

Neskôr, v roku 1986 bol zostrojený prvý prístroj na studenú kinetickú depozíciu pánom Alkhimovom a jeho spolupracovníkmi. Tento prístroj pracoval s časticami o veľkosti 1 - 200 μm a pri rýchlosti 650 - 1200 m/s. Následne v roku 1994 Anatolii Papyrin predstavil metódu cold sprayu v USA, kde získala táto technológia veľký úspech a rozšírila sa do celého sveta, najmä vďaka jej všestrannému využitiu vo viacerých odvetviach priemyslu. [4]

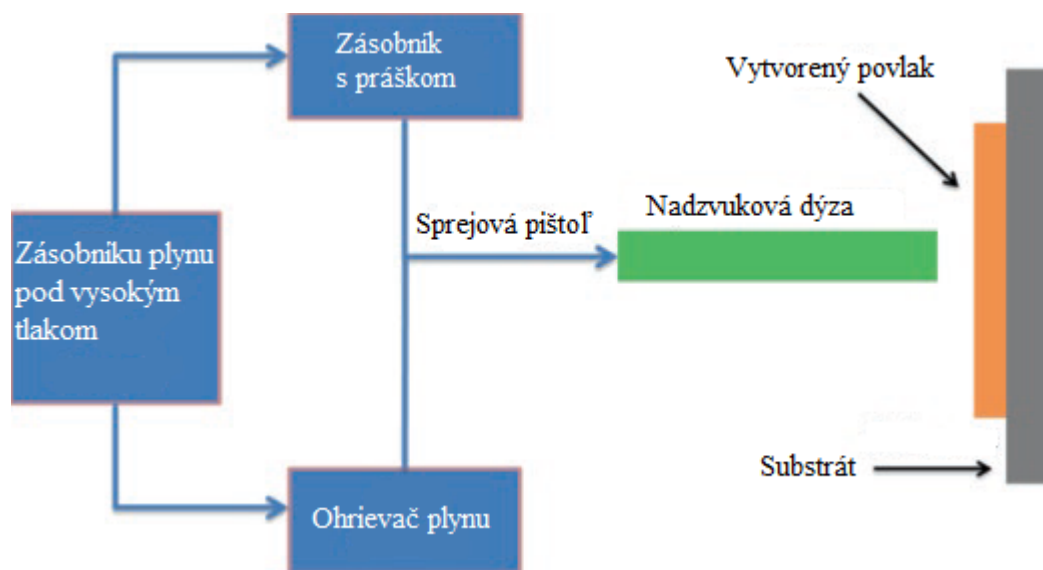
1.2 Základný princíp fungovania cold sprayu

Metóda cold spray je technika potaľovania povlakov na povrchy materiálov využívajúca častíc v pevnom skupenstve (obsiahnuté v prášku) o priemere 1 - 100 μm , ktoré sú urýchlene nastriekané za použitia vhodného plynu na povrch substrátu pri rýchlosti približne 1500 m/s nadzvukovou dýzou. Tieto častice dopadajú na povrch substrátu a vzniká prepojenie na rozhraní substrátu a prášku, respektíve prepojenie častice prášku s časticami substrátu. Kvalita vzniknutého povlaku závisí na mnohých parametroch, ktoré sú popísané v nasledujúcom odseku 1.3. [5]

Ako je vidieť na Obrázku 3, technika cold spray nie je vôbec zložitá. Na začiatku je v zásobníku plynu stlačený plyn dusíku, hélia, alebo ich zmesi, pod tlakom 1 - 4 MPa. Tento plyn následne preteká do systému dvomi rozvodnými cestami. Jedno potrubie

vháňa plyn do zásobníku s práškom, kde tento plyn plní účel zavedenia prášku do sprejovej pištole. Pomocou druhého potrubia je plyn zo zásobníku vháňaný do elektrického ohrievača plynu, ktorý je vopred predhriaty na teplotu 100 – 800 °C, pre niektoré prípady dokonca až 1100 °C. Tento predhrev prispieva k ďalšiemu urýchľovaniu plynu a následne aj častíc v prášku. Obe tieto potrubia sa stretávajú v otvore sprejovej pištole. Klasická sprejová pištoľ je vybavená konvergentno-divergentnou Lavalovou dýzou (v Obrázku 3 značené ako nadzvuková dýza), ktorá má za úlohu urýchľovať na nadzvukovú rýchlosť teplý stlačený plyn, v ktorom sú obsiahnuté práškové častice. Na záver z tejto dýzy vyletujú nadzvukovou rýchlosťou častice a dopadajú na povrch substrátu za účelom vytvorenia povlaku. Aj keď je plyn v ohrievači zahriaty na relatívne vysoké teploty, častice opúšťajúce dýzu ostávajú v pevnom skupenstve a to z dôvodu relatívne krátkej expozície častíc tomuto plynu. Tiež je nutné poznamenať, že tento plyn je zahriaty na teplotu, ktorá je zvyčajne o dosť menšia ako teplota tavenia častíc v prášku. Navyše, teplota plynu sa výrazne zníži vďaka prechodu cez divergentnú časť pištoľovej dýzy. [5]

Aj keď princíp technológie cold spray je jednoduchý, zložitá časť je jej riadenie, pretože efektívnosť tejto techniky a následná kvalita povlaku sa odvíja od mnohých procesných parametrov, popísaných v odseku 1.3. [5]



Obrázok 3: Schematické znázornenie procesu cold spray. Prevzaté a preložené z [5].

1.3 Procesné parametre cold sprayu

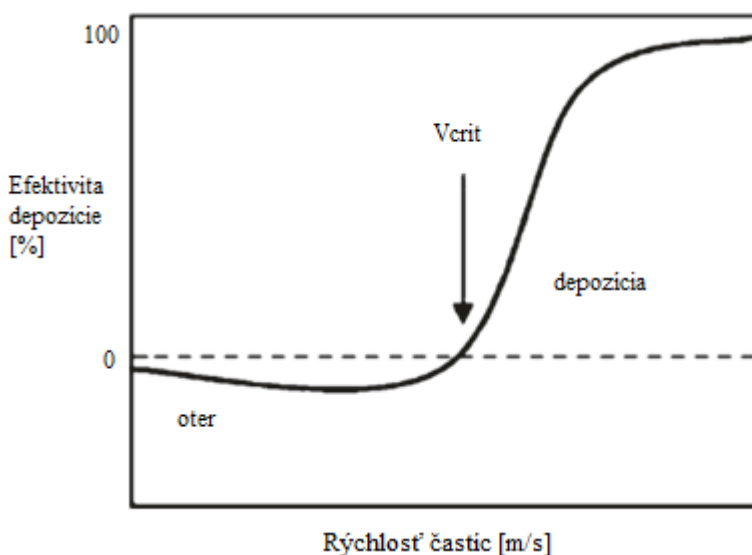
V tejto kapitole sú rozobraté procesné parametre technológie cold spray, ktoré je dôležité správne určiť a nastaviť pre požadované vlastnosti vzniknutého povlaku. Tieto parametre majú kľúčový význam pre vytvorenie povlaku s maximálnou príľnavosťou.

1.3.1 Efektivita depozície

Účinnosť depozície je definovaná ako pomer hmotnosti častíc, ktoré sa úspešne prilepili na povrch substrátu, k celkovej hmotnosti počiatočných častíc a je vyjadrená vzorcom:

$$DE = \frac{m_s}{M_p} \cdot 100, \quad (1.1)$$

kde m_s je konečná hmotnosť zachytených častíc na substráte a M_p je celková hmotnosť počiatočných častíc v prášku. Aby bola príľnavosť častíc efektívnejšia, využíva sa pieskovanie, avšak táto metóda má za nevýhodu kontamináciu substrátu časticami piesku. Príľnavosť častíc prášku závisí na viacerých faktoroch ako sú kontakt s povrchom substrátu, plastická deformácia častíc, teplota a tlak plynu a teploty častíc prášku a substrátu. Hodnota efektivity depozície narastá so zvyšujúcou sa rýchlosťou častíc, ako je znázornené na Obrázku 1 a 4. Hlavným požadovaným parametrom technológie studenej kinetickej depozície je dosahovať čo najvyššie hodnoty efektivity depozície. [5], [6]



Obrázok 4: Graf závislosti účinnosti depozície na rýchlosti častíc s vyznačenou kritickou rýchlosťou častíc. Preložené a prevzaté z [7].

1.3.2 Kritická rýchlosť častíc

Táto rýchlosť je značená ako V_{crit} a je definovaná ako minimálna rýchlosť častíc prášku potrebná k príľnutiu týchto častíc. Ako vidieť na Obrázku 4, ak je rýchlosť častíc prášku pri dopade menšia ako hodnota kritickej rýchlosti, tieto častice narazia na povrch substrátu, odrazia sa a spôsobia oter povrchu substrátu. V prípade, že V_{crit} je dosiahnutá alebo prekročená, príľnavosť týchto častíc je sledovaná a vzniká na povrchu substrátu povlak. Hodnota kritickej rýchlosti častíc závisí na viacerých faktoroch ako sú typy

použitých materiálov častíc a substrátu, veľkosť častíc prášku, ale taktiež aj parametre povrchu substrátu, ako je drsnosť. Kritická rýchlosť je vyjadrená vzorcom:

$$V_{crit} = 667 - 0.014\rho + 0.08(T_m - T_{ref}) + 10^{-7}\sigma_{uts} - 0.4(T_i - T_{ref}), \quad (1.2)$$

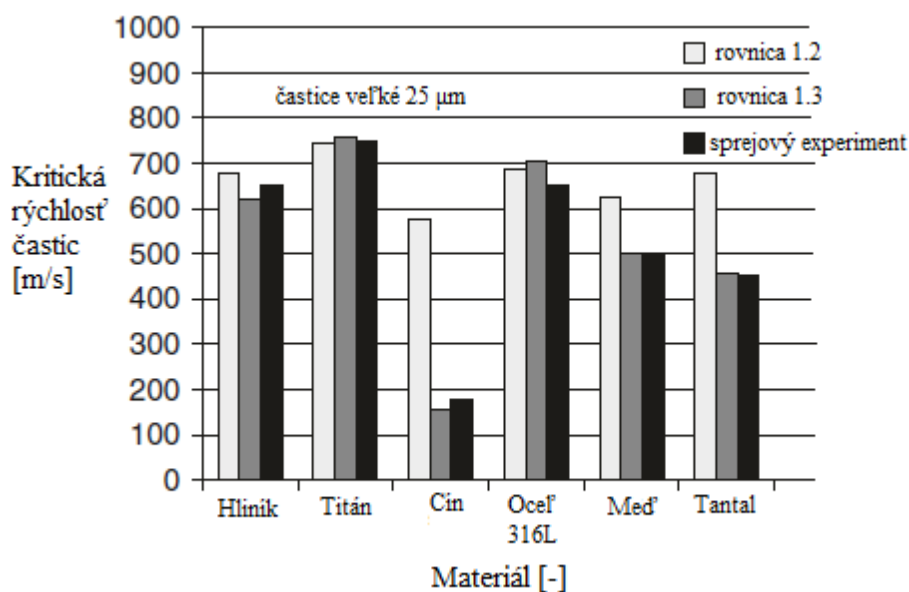
kde ρ je hustota častíc obsiahnutých v prášku, T_m je teplota tavenia častíc, T_{ref} je referenčná teplota, pri ktorej je určená pevnosť v ťahu, σ_{uts} je medzná hodnota pevnosti v ťahu, T_i je počiatočná teplota častíc. [5], [8]

Neskôr tento vzorec vylepšil Schmidt s kolektívom, kedy je hodnota kritickej rýchlosti častíc vyjadrená ako:

$$V_{crit} = \sqrt{[4F_1\sigma_{uts}\left(1 - \frac{T_i - T_{ref}}{T_m - T_{ref}}\right)\rho_p^{-1}] + F_2c_p(T_m - T_i)}, \quad (1.3)$$

kde σ_{uts} je medzná hodnota pevnosti v ťahu, T_i je počiatočná teplota častíc v prášku, T_{ref} je referenčná teplota, pri ktorej je určená medzná pevnosť v ťahu, T_m je teplota tavenia častíc prášku, ρ_p je hustota častíc prášku, c_p je špecifická merná tepelná kapacita častíc prášku, F_1 a F_2 sú konštanty, ktoré predstavujú kalibračný materiálovo-závislý faktor. [5], [9]

Na Obrázku 5 vidieť porovnanie vypočítaných kritických rýchlostí častíc s použitím rovnice 1.2 a 1.3 v porovnaní so sprejovým experimentom. Rovnica 1.2 neberie do úvahy fakt, že veľkosť častíc hrá dôležitú úlohu pri kritickej rýchlosti častíc. Navyše menšie častice zvyčajne obsahujú väčšie časti oxidov, ktoré bránia priľnutiu na povrchu substrátu. Preto je lepšie používať vzorec 1.3. V prípade, že rýchlosť častíc prekročí kritickú rýchlosť, nielen, že sa zlepší efektívnosť depozície, ale taktiež sa zníži pórovitosť povlaku, čo vedie k zlepšeniu mechanických (ako je pevnosť v ťahu a tvrdosť), elektrických (ako je elektrická vodivosť) a tepelných vlastností (ako je tepelná vodivosť) povlakov cold sprayu, ale taktiež k lepšej odolnosti voči korózii. [5]

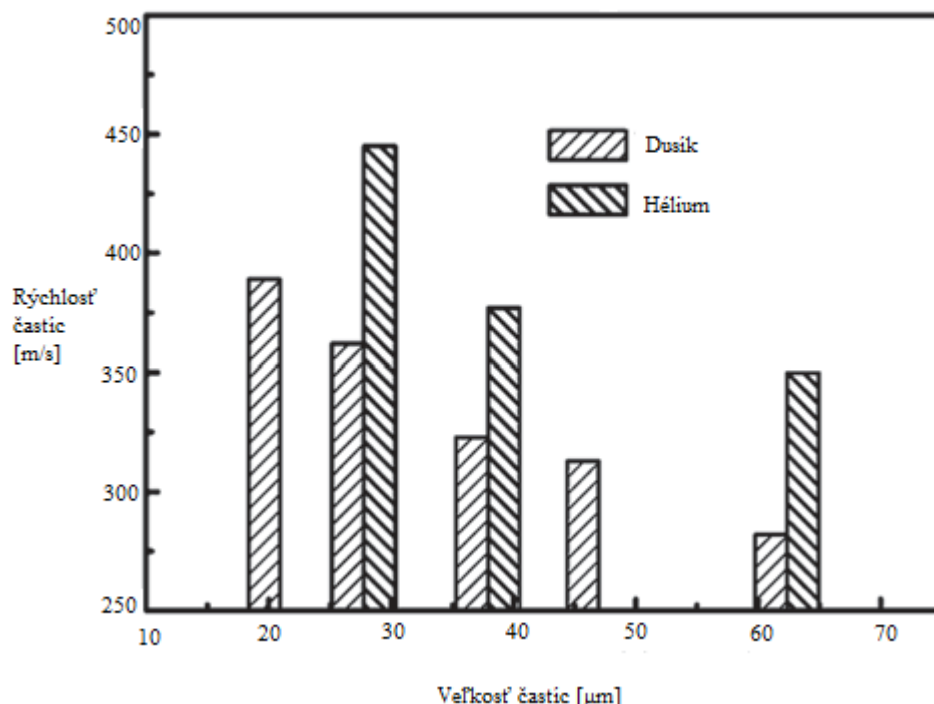


Obrázok 5: Porovnanie kritických rýchlostí častíc pre rovnice 1.2 a 1.3 s experimentálnym sprejovým pokusom. Prevzaté a upravené z [9].

1.3.3 Teplota plynu a tlak

Teplota plynu a tlak sa zdajú byť jedným z najdôležitejších procesných parametrov technológie cold spray. Studená kinetická depozícia pracuje najčastejšie na báze dusíku, hélia, alebo niekedy aj ich kombinácie. Výskumy dokázali, že vyššia rýchlosť dopadu častíc prášku znižuje pórovitosť povlaku a tým, že vysoká teplota plynu spôsobuje lepšiu plastickú deformáciu častíc pri dopade, vedie to k lepšej väzbe na rozhraní častica prášku-častica substrátu. [5]

Z hľadiska plynu sa hélium javí ako lepšia alternatíva, pretože prášok urýchlený práve týmto plynom dosahuje väčšej rýchlosti pri rovnakej teplote a tlaku ako dusík, a teda sa znižuje pórovitosť. Avšak z finančnej stránky je dusík častejšie využívaný, pretože sa jedná o lacnejšiu alternatívu. Na Obrázku 6 vidieť graf závislosti rýchlostí častice na jej veľkosti pri využití dvoch rôznych plynov hélia a dusíku (pri tlaku plynu 0,7 MPa a teplote plynu 573 K) na urýchlenie častíc prášku medi. Je badateľné, že hélium dosahovalo vyšších rýchlostí častíc pri rovnakej veľkosti častice ako dusík. Je teda dôležité hľadať najvhodnejšie parametre pre vysokokvalitný nános povlaku za čo najrozumnnejšiu cenu. [5], [10]



Obrázok 6: Graf závislosti rýchlosti častíc na jej rozmere pre použité plyny: dusík a hélium (tlak plynu 0,7 MPa a teplota 573 K). Prevzaté a preložené z [10].

Rýchlosť plynu v je vypočítaná pomocou vzorca:

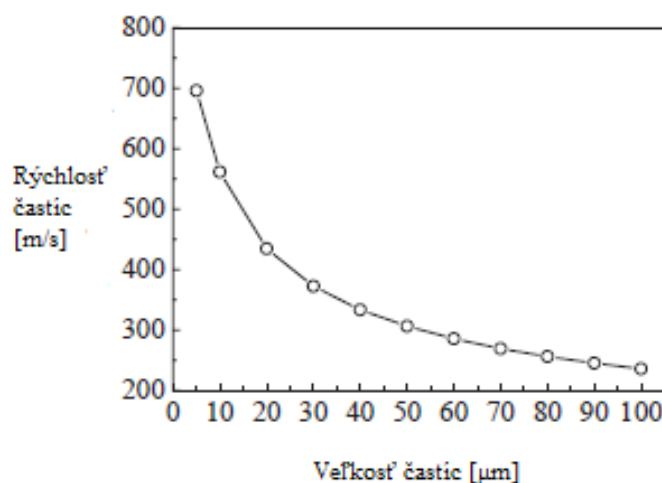
$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_w}}, \quad (1.4)$$

kde γ je pomer tepelných kapacít špecifického plynu pri stálom tlaku a objeme (Poissonova konštanta), R je plynová konštanta (8,314 J/mol·K), T je teplota plynu a M_w je molárna hmotnosť plynu. Podľa vzorca 1.4 je možné tvrdiť, že v prípade, ak zvýšime teplotu plynu, tak zvýšime aj rýchlosť dopadu častíc, ak ostatné premenné budú konštantné. Avšak kritická rýchlosť dopadu sa znižuje so zvyšujúcou sa teplotou plynu, čo môže byť spôsobené tepelným ohrievaním častíc. [5]

1.3.4 Veľkosť častice

Veľkosť častíc prášku značne ovplyvňuje ich akceleračné správanie a následnú rýchlosť. Na Obrázku 7 vidieť, že rýchlosť častice závisí od priemeru (pre sférický prášok medi) a je zjavné, že rýchlosti častíc sa pri použití rovnakých parametrov plynu zväčšovali so znižujúcim sa priemerom častíc. Menšie častice sú teda urýchľované jednoduchšie na nami požadované rýchlosti. Dosahovanie vysokých rýchlostí je požadované u metódy cold spray a preto je vhodné voliť skôr menšie častice prášku. V technológií studenej

kinetickej depozície majú práškové častice zvyčajne určitý model distribúcie a ich veľkosť väčšinou neprekročí 50 μm . [10], [11]

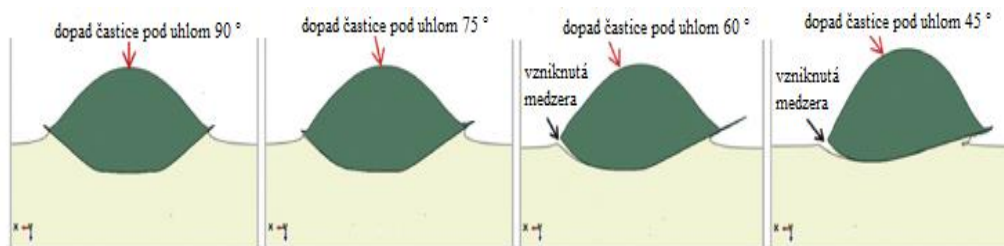


Obrázok 7: Graf závislosti rýchlosti častíc na ich veľkosti. Prevzaté a preložené z [10].

Je dôležité poznamenať, že veľkosti častíc sú na úrovni len niekoľkých mikrometrov a príliš malé častice dosahujú síce vyšších rýchlostí, ale môžu spôsobovať iné komplikácie pri nánose povlaku. Keďže sa rozdiely veľkostí častíc pohybujú rádovo v desiatkach mikrometrov, takéto malé rozdiely nemajú drastický dopad na ich rýchlosť a na urýchlenie sa využíva skôr zmena teploty a tlaku plynu. Všeobecne akceptovateľná minimálna veľkosť častíc je približne 10 μm . [10], [11]

1.3.5 Uhol dopadu častíc

Pod pojmom uhol dopadu častíc sa myslí uhol, ktorý zvierá pomyselný vektor rýchlosti dopadu častíc s vektorom povrchu substrátu. Zmena uhlu nástreku vedie k zmenám hodnoty efektivity depozície a značne ju ovplyvňuje. Ako bolo experimentálne a výpočtami dokázané, najvyššia hodnota efektivity depozície sa dosahuje pri uhle dopadu častíc v rozmedzí od 70 - 90 °. Tento fakt vidieť na Obrázku 8, kde sú znázornené dopadajúce častice prášku vystuženej zliatiny hliníku Al6061-T6 pod rôznymi uhlami na povrch substrátu z rovnakého materiálu. Pri dopade častíc pod uhlom 45 - 60 ° už v povlaku vznikajú medzery, kde častica nánosu pril'nula neúplne na povrch substrátu, čo vedie k zhoršeniu vlastností nanoseného povlaku (bližšie popísané v kapitole 1.6). Taktiež vidieť hlbšiu penetráciu častice do povrchu substrátu pri uhloch 75 ° a 90 ° ako pri zvyšných dvoch menších uhloch. [12], [13]



Obrázok 8: Dopad častíc prášku Al6061-T6 pod rôznymi uhlami. Prevzaté a preložené z [13].

V Tabuľke 1: Tabuľka je zrejmé, že efektivita depozície výrazne stúpa so zväčšujúcim sa uhlom dopadu, avšak sila spoja klesá s nárastom tohto uhlu. To je spôsobené najmä väčšími trecími silami, ktoré vznikajú pri dopade častice na povrch substrátu a ktoré uvoľňujú určité množstvo tepla. Taktiež pri dopade častíc pod veľmi nízkymi uhlami ($< 45^\circ$) už nedochádza takmer k nijakej depozícii, jednotlivé častice sú od povrchu substrátu odrazené. Preto je dôležité navoliť správne procesné parametre pre požadovaný nanosený povlak. [12], [13]

Tabuľka 1: Tabuľka efektivity depozície a sily spoja pre rôzne uhly nánosu povlaku. Vlastná tvorba. [12], [13]

Uhol dopadu častíc	Efektivita depozície [%]	Sila spoja [MPa]
90	100	34,5
75	85	58,6
60	65	82,7
45	41	137,9

1.4 Nízkotlakový a vysokotlakový cold spray a ich variácie

Technológiu cold spray môžeme rozdeliť primárne do dvoch skupín: nízkotlakový cold spray a vysokotlakový cold spray. Nízkotlakový cold spray je lacnejšia, menej komplikovaná a hmotnostne ľahšia verzia svojho vysokotlakového náprotivku. Avšak čo sa týka materiálov práškov využívaných pri tejto metóde, je tu značná limitácia, a to najmä preto, že pri nízkotlakovom nanášaní povlaku mnohé kovy a zliatiny potrebujú byť nastrelené na substrát pri vysokej rýchlosti, čo kvôli nízkemu tlaku a teplote urýchľovacieho plynu v tomto zariadení nie je možné. Porovnanie základných parametrov prístroja cold spray je uvedené v Tabuľke 2. [14]

Tabuľka 2: Porovnanie základných parametrov nízkotlakového a vysokotlakového cold sprayu. Vlastná tvorba.

	Nízkotlakový cold spray	Vysokotlakový cold spray
Tlak plynu v zásobníku	0,5 - 1 MPa	1 - 4 MPa
Rýchlosť častíc pri výstrele z dýzy	600 m/s	1500 m/s
Teplota predhrievaného plynu	Do 550 °C	Do 800 °C

Taktiež je dobré zmieniť, že mimo týchto dvoch hlavných kategórií sú známe ešte vákuový cold spray, laserom asistovaný cold spray a cold spray využívajúci elektrostatické sily. Prvý zmieneny, vákuový cold spray, taktiež známy ako aerosólový naprašovač, je zjednodušená verzia vysokotlakového cold sprayu. Táto metóda využíva submikrónové prášky a pracuje pod čiastočným vákuom. Bežne sa používa na nanášanie keramického povlaku na substrát a tento proces má využitie najmä v elektrotechnických zariadeniach. [14]

Ďalším typom je laserom asistovaný cold spray. V tejto technike sa využíva cold spray spolu s laserovým ohrevom. Laser sa v tomto prípade využíva buď ako prostriedok na povrchovú úpravu substrátu, alebo slúži na zlepšenie spojenia rozhrania prášok-častica substrátu, kde laser poskytuje tepelný výkon najmä v nízkotlakovej verzii cold sprayu. [14]

Posledná variácia cold sprayu využívajúca elektrostatické sily je zatiaľ len v teoretickej rovine a tento koncept v praxi ešte nebol implementovaný. Podstatou tohto zariadenia je, že elektrostatické pole by malo slúžiť na urýchlenie častíc, a tým zvýšiť rýchlosť dopadu týchto častíc a zlepšiť vlastnosti povlaku. V našej práci sa budeme zaoberať najmä základným, vysokotlakovým cold sprayom, lebo práve tento postup bude využívaný v praktickej časti. [14]

1.5 Princíp mechanizmu studenej kinetickej depozície

Materiálová depozícia pomocou cold sprayu vzniká niekoľkými za sebou nasledujúcimi dopadmi urýchlených mikročastíc v pevnom skupenstve na substrát. Dopad častice na povrch substrátu je spojený s viskoelastickou deformáciou interagujúcich častíc prášku a povrchu substrátu, čo vedie k postupnému zhutneniu práškovej suroviny do ložísk substrátu. Pri dopade častíc prášku sa premieňa kinetická energia častíc na mechanickú deformáciu a teplo. Približne 10 % celkovej kinetickej energie častíc sa v nich uchováva vo forme elastickej energie. Pri dopade častíc prášku na substrát teda vzniká metalurgické spojenie rozhrania častica-častica. [14]

Priemer častíc prášku je zvyčajne 10 - 50 μm a časové rozhranie od počiatku výstrelu častíc prášku z pištole až po dopad na povrch substrátu je približne 100 ns. Tento časový rozsah je tak malý, že experimentálne monitorovanie tohto

fenoménu je veľmi zložitý, dokonca až nemožný. Ako alternatíva pre získanie náhľadu fenoménu dopadu častíc na povrch substrátu a ich jednotlivých interakcií nám slúžia numerické simulácie. Tie sú založené na kvantitatívnych modeloch základnej fyziky. Dané simulácie a modely sú primárne stavané tak, že predstavujú ideálny prípad, kedy sa jedná o kolmý náraz sférickej častice prášku na rovnú plochu substrátu. [14]

1.6 Výhody a nevýhody cold sprayu a porovnanie s konvenčnými metódami nanášania povlakov

Tak ako všetky metódy nanášania povlakov, aj cold spray má radu výhod a nevýhod. Hlavnou výhodou technológie studenej kinetickej depozície je fakt, že nanášanie povlaku je za pomoci pevných častíc obsiahnutých v prášku, čo vedie k mnohým jedinečným vlastnostiam. Najväčšie obmedzenie vyplýva z prirodzenej plastickej deformácie častíc pri dopade na povrch substrátu. Výhody a nevýhody cold sprayu je možné primárne rozdeliť do troch kategórií: [10]

1. Materiálové vlastnosti naneseného povlaku
2. Výrobné procesy
3. Procesné obmedzenia

1.6.1 Materiálové vlastnosti naneseného povlaku

V tejto časti sú popísané materiálové vlastnosti naneseného povlaku. Rada výhod spolu úzko súvisí. Tieto vlastnosti sú porovnané s konvenčnými tepelnými metódami, ako sú sprejovanie elektrickým oblúkom alebo plameňom, prípadne plazmové sprejovanie. [10]

- **Nános častíc je bez tavenia častíc prášku**

Hlavným rozdielom medzi cold sprayom a konvenčnými tepelnými sprejovými metódami (sprejovanie elektrickým oblúkom, plameňom, alebo plazmou) je fakt, že pri studenej kinetickej depozícii dochádza ku konsolidácii materiálov v pevnom skupenstve, ktorý vyžaduje dostatočnú nárazovú energiu (dosiahnutú rýchlosťou častíc). Aby bolo tohto docielené, sprejová pištoľ obsahuje Lavalovu dýzu (popísané v odseku 1.2), vďaka ktorej častice vyletujúce z pištole dosahujú nadzvukové rýchlosti. Urýchleniu častíc dopomáha zohriaty plyn, ktorý je vedený do pištole, vystavenie častíc tomuto plynu je však veľmi krátke a preto nedochádza k taveniu častíc. Navyše teploty, ktorých plyn dosahuje, sú zvyčajne menšie ako teploty tavenia častíc v prášku. [5], [10]

- **Povlak bez rastu zrna**

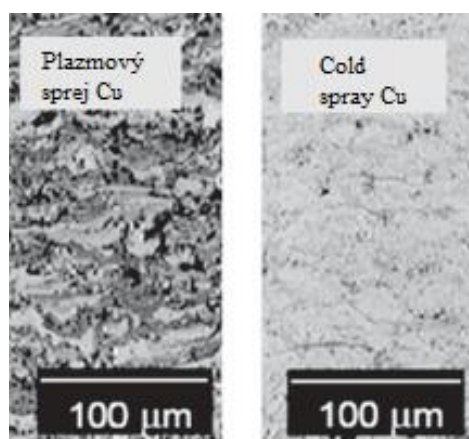
Pri ostatných metódach konsolidácie materiálov, ako je napríklad sprejovanie plameňom alebo elektrickým oblúkom, je nanášanie povlakov sprevádzané rekryštalizáciou a hrubnutím zrna, čo prináša radu nevýhod. U studenej kinetickej depozície k tomuto procesu nedochádza, čo má za výsledok uchovanie mechanických a fyzikálnych

vlastností častíc v prášku, ako napríklad únavová pevnosť, ktorá závisí od mikroštruktúry vzniknutého povlaku a zrna. Vďaka plastickej deformácii, ktorá vzniká pri dopade častíc na substrát, je mikroštruktúra zrna rovnomerná na rozdiel od tej, ktorá vzniká pri tepelnom sprejovaní. Dokonca je cold sprayom možné dosiahnuť tak hustú štruktúru zrna častice, že zóny medzi zrnami sú o veľkosti len niekoľko nanometrov. To má za následok lepšie mechanické vlastnosti štruktúry povlaku a teda maximálnu pevnosť v ťahu a tvrdosť vytvoreného povlaku. Týmto je metóda cold sprayu atraktívna najmä pre aplikácie v teplotne citlivých materiáloch, ako sú nanoštruktúry a amorfne materiály. [10]

- **Minimalizácia oxidácie**

Pri konvenčných tepelných metódach nanášania povlakov je oxidácia jeden z najväčších problémov. Počas letu častice na substrát môžu pri malých rýchlostiach vzniknúť vnútorné oxidové inklúzie a pri dopade častice na substrát môže vzniknúť povrchová oxidačná vrstva medzi rozhraním častica-povrch substrátu. Tento jav je bežný u nízko-nákladových procesov, ako je sprejovanie vzduchovou plazmou, striekanie elektrickým oblúkom, ale taktiež u tepelného sprejovania plameňom. Pri vysokotlakovom cold sprayi sú síce častice urýchlené na nadzvukovú rýchlosť, no ani táto metóda nie je schopná zabrániť oxidácií, môže ju však výrazne obmedziť. Oxidácia je najkritickejšia pri sprejovaní materiálov ako je hliník, meď, magnézium a titán, ktoré sú citlivé na oxidáciu. Pri dopade častice u cold sprayu sa krehká oxidová vrstva, pokrývajúca väčšinu kovov, rozbije. Oxid je strhnutý prúdom plynu z nadzvukovej dýzy. V praxi sa ukázalo, že po nástrele častíc metódou cold spray nanosený povlak obsahoval buď rovnaké, alebo menšie množstvo oxidov, ako samotné častice nástreli. To je spôsobené aj tým, že pri dopade práškových častíc na povrch substrátu sa oxidové vrstvy častíc odlupujú a praskajú. Minimalizácia oxidácie u metódy cold spray má oproti tepelným metódam za následok lepšiu elektrickú vodivosť a menšiu náchylnosť vzniknutého povlaku na koróziu. [10]

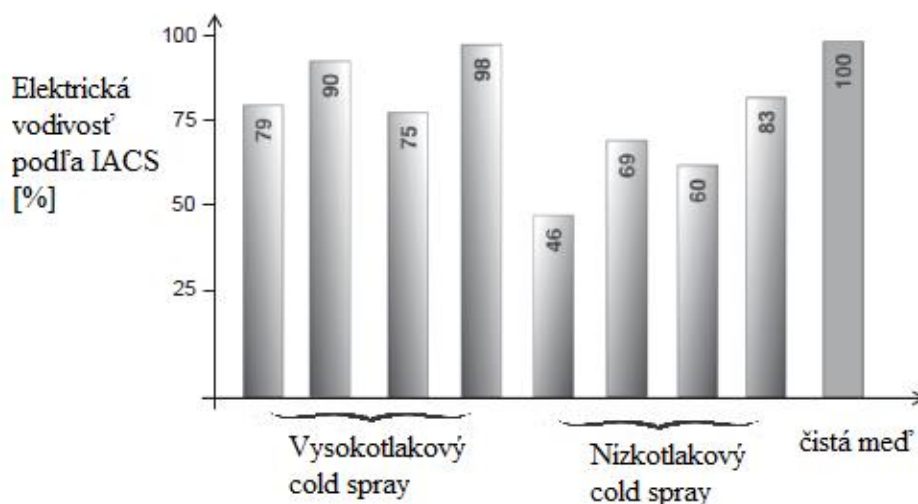
Na Obrázku 9 vidieť porovnanie podielu kyslíku pre konvenčné tepelné práškovanie a cold spray. Prvá (ľavá) časť obrázku predstavuje plazmový nános povlaku medi, kde celkový podiel kyslíku je 1,7 %, kdežto u metódy cold spray (Obrázok 9 vpravo) je tento podiel len 0,3 %. [10]



Obrázok 9: Porovnanie podielu kyslíku pre nános vrstvi Cu metódou konvenčného tepelného plazmového sprejovania a cold sprayu. Metalografický výbrus, približenie 200x. Prevzaté a preložené z [10].

- **Vysoká tepelná a elektrická vodivosť**

Vysoká tepelná a elektrická vodivosť je dobrým indikátorom kvality nanoseného povlaku. Obecné sa dá tvrdiť, že čím lepšiu elektrickú a tepelnú vodivosť vzniknutý povlak má (v rámci rovnakého materiálu), tým je kvalitnejší pre elektrotechnické využitie, má lepšiu hustotu, menšiu pórovitosť a obsahuje menej oxidov. Na Obrázku 10 vidieť porovnanie komerčne kľúčového materiálu, medi, ktorý má v industriálnom svete veľké zastúpenie najmä vďaka výnimočným elektrickým a tepelným vlastnostiam k pomerne nízkej cene tohto materiálu. Pre metódu plazmového sprejovania je elektrická vodivosť medených povlakov len približne 15 %. U metódy tepelného práškovania elektrickým oblúkom alebo plameňom je elektrická vodivosť pre ten istý materiál v rozsahu 40 – 63 %. Tento výsledok je pomerne nízky oproti vysokotlakovej metóde cold spray, ktorá dosahuje elektrických vodivostí približne 85 %. [10]

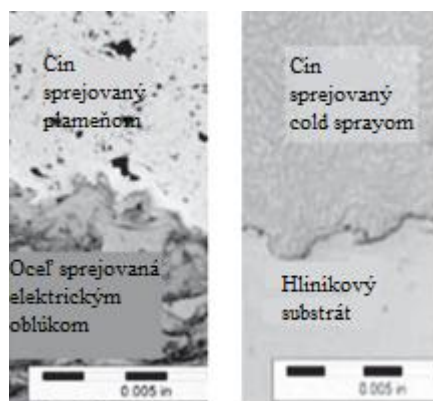


Obrázok 10: Porovnanie elektrickej vodivosti pre nános medi (pri rôznych procesných parametroch) pre vysokotlakový cold spray, nízkotlakový cold spray a čistú meď podľa medzinárodného štandardu žihanej medi (IACS). Prevzaté a preložené z [10].

Na Obrázku 10 je tiež vidieť, že elektrická vodivosť je značne lepšia pre vysokotlakový cold spray oproti nízkotlakovému, a to najmä kvôli nadzvukovej rýchlosti, ktorú dosahujú častice prášku nastrelované na substrát práve týmto spôsobom. To isté platí aj pre tepelnú vodivosť, ktorá je lepšia pre povlaky nanosené vysokotlakovým cold sprayom oproti nízkotlakovému. [10]

- **Vysoká hustota, malá pórovitosť**

Povrch typickej lamelárnej štruktúry konvenčného tepelného práškovania obsahuje mnoho mikropórov. Vysokú úroveň pórovitosti (5 - 15 %) vykazuje metóda tepelného práškovania s využitím plameňa na ohrev, ale aj metóda využívajúca oblúkový sprej. V prípade plazmového spreja je pórovitosť približne 8 %. Pórovitosť vedie ku korózii materiálu, čo má nežiadúce účinky na povlak a jeho životnosť. U cold sprayu je pórovitosti zamedzené, pretože častice dopadajú na povrch substrátu pri vysokej rýchlosti, čím je následne daná aj vysoká miera deformácie týchto častíc, ktoré priľnú na povrch substrátu. Táto deformácia generuje teplo, ktoré spôsobuje tvorbu kovových pár. Ich prúdením sa následne vyplňajú vzniknuté praskliny a póry. U cold sprayu teda nedochádza k pórovitosti. Experimentálne je tento fakt dokázaný na Obrázku 11.



Obrázok 11: Porovnanie pórovitosti pre prvok cín pre metódy konvenčného tepelného sprejovania (plameňom - vľavo) a cold sprayu (vpravo). Metalografický výbrus s priblížením 100x. Prevzaté a preložené z [10].

Prvý obrázok zľava (Obrázok 11) predstavuje nános povlaku cínu konvenčným tepelným práškovaním, kde bola dokázaná pórovitosť 12,2 %. Na pravom obrázku (Obrázok 11), kde je cínový povlak vytvorený metódou cold spray, bola pórovitosť nulová. Zníženie pórovitosti vedie k vysokej hustote povlaku a teda vedie k zlepšeniu mechanických a elektrických vlastností. [10]

- **Pevnosť spoja**

V rámci aplikácií povlakov na substrát hrajú adhézna aj kohézna pevnosť povlaku dôležitú úlohu, najmä z hľadiska jeho vlastností. V rámci kohéznej zložky môžu pri komerčnom tepelnom nánose povlakov vzniknúť trhliny v ložiskách. Z pohľadu adhézne zložky môžu zase trhliny vzniknúť na rozhraní ložisko-substrát. Avšak u metódy cold spray je týmto problémom predchádzané a navyše môže byť adhézna a kohézna zložka posilnená nánosom keramického povlaku, ako napríklad Al_2O_3 , ktoré je možné práve vďaka tejto technológii. [10]

- **Tlakové zvyškové napätie**

Prítomnosť povrchových ťahových napätí môže prispievať k tvorbe a šíreniu mikrotrhlín, ktoré vplyvajú na únavový proces materiálu a môžu urýchliť jeho zlyhanie. Z dôvodu tepelnej rozťažnosti sa počas tavenia a tuhnutia častíc pri tvorbe povlaku konvenčnými metódami tepelného práškovania môže vyvinúť povrchové zvyškové napätie v ťahu. Avšak u cold sprayu je namiesto toho vznik tlakových povrchových zvyškových napätí, ktoré majú na únavový cyklus opačný vplyv. Prostredníctvom modelovania a experimentovania sa ukázalo, že cold spray generuje požadované tlakové napätie, ktoré je zodpovedné za zlepšenie únavového cyklu a predlžuje životnosť povlaku. Napríklad nanášaním povlaku metódou nízkotlakového cold sprayu, kedy za práškové častice bol

zvolený hliník - Al7075, sa únavový cyklus povlaku predĺžil o 30 % oproti tepelnému práškovaniu. Taktiež sa v prípade nanášania povlaku tejto zliatiny hliníku pre nízkotlakový cold spray zvýšila jeho životnosť o 10 % oproti tepelnému práškovaniu. Tlakové napätie vzniknuté pri cold sprayi tiež prispieva k tvorbe tenkých nízкотеплотných povlakov s výbornou pevnosťou spoja, ktoré sú výhodné najmä pri výrobe tvarových komponentov z kovu, kompozitov a rôznych polymérov. [10]

- **Odolnosť voči koróziám**

Bežné metódy konvenčného tepelného striekania, ako sú nástrek elektrickým oblúkom alebo plameňom zohrievaný nástrek, prípadne plazmový nástrek, sú lacnejšie alternatívy cold sprayu. Avšak u týchto metód je tendencia k vyššej pórovitosti a oxidácii ako u hustých povlakov vzniknutých pri cold sprayi. Navyše prechod medzi fázami pri tavení častíc nánosu u tepelného striekania vedie k zlej koróznej odolnosti. Vysoká hustota, fázová čistota a homogenita substrátu u technológie cold spray dáva vzniknutému substrátu excelentnú odolnosť voči koróziám. Z tohto dôvodu sa technológia cold spray stáva preferovanou metódou v oblasti opráv a ochrany materiálov proti korózii. Vzhľadom k dôležitosti tejto podkapitoly pre náš experimentálny výskum je daná problematika podrobnejšie spracovaná v kapitole 1.9.2. [10]

1.6.2 Výrobné procesy

V rámci výrobných procesov sa v dnešnej dobe kladie dôraz na ich ekonomickú a ekologickú stránku, flexibilitu týchto procesov a časovú nenáročnosť. Výrobné procesy sa snažia poskytovať čo najefektívnejšiu metódu pre výrobu produktu, ktorý bude mať požadované vlastnosti s ohľadom na spomínané aspekty. Technológia studenej kinetickej depozície predstavuje ekologickejšiu alternatívu pre výrobu povlakov a poskytuje lepšie vlastnosti ako galvanické pokovovanie alebo spájkovanie. [10]

- **Nános povlaku bez masky motívu**

V prípade konvenčného tepelného práškovania je počiatočný nános masky motívu nevyhnutným krokom, pretože roztavené častice majú tendenciu priľnúť na povrch aj mimo terču nánosu. Tento nános masky motívu je často robený ručne, čo neprimerane zvyšuje výrobné náklady. Pre elektrické aplikácie a teplo-vedúce systémy je metóda cold spray veľmi výhodná, pretože je schopná presne naniesť povlak na daný substrát (podľa určeného vzoru) bez potreby aplikácie masky motívu. Šírka stopy povlaku je definovaná nastavením a priemerom dýzy pištole. V prípade potreby vytvorenia povlaku, ktorý je na priemer užší ako štandardne dostupné dýzy, je možné tieto dýzy upravovať do tvaru tenkého obdĺžnika so stranami dlhými len niekoľko jednotiek milimetrov. Zmena geometrie v tomto prípade nemá negatívny dopad na rýchlosť častíc, ktoré vyletujú z dýzy pištole. V odvetví aditívnej výroby, kde našla metóda cold spray široké využitie,

sa nepretržite vyvíjajú nové dýzy menších rozmerov a tvarov, ktoré sú schopné produkovať menšie stopy povlaku pre lepšie rozlíšenie daných tvarov. [10]

- **Flexibilita výberu materiálu povlaku**

Technológia studenej kinetickej depozície je schopná využívať veľké množstvo materiálov pre nános povlaku. Výber je podriadený požadovaným vlastnostiam povlaku, ale aj cene prášku. Cold spray využíva celú radu kovových, kompozitných a polymérnych, ale taktiež keramických práškov. [10]

- **Spájanie rôznych materiálov**

Rovnako ako je výber prášku pre nános povlaku flexibilný, tak isto je aj výber materiálu substrátu, na ktorý povlak nanášame. Vďaka nízkej procesnej teplote v kombinácii s vysokou rýchlosťou častíc je možné cold sprayom nanášať povlaky materiálov ako je meď, hliník na rôzne materiály substrátov (keramika, kompozity, atď...). [10]

- **Vytváranie hrubých povlakov**

Pri tvorbe povlakov konvenčnými tepelnými metódami dochádza k hromadeniu hrubých vrstiev nánosu povlaku, čo vedie k progresívnemu vytváraniu povrchového namáhania v ťahu a teda k nízkym pevnostiam vytvorených spojov. To má za následok najmä zhoršenie životnosti spoja, kedy sa môže po čase používania daného substrátu s povlakom začať povlak odlupovať, alebo môže dôjsť k jeho úplnému odtrhnutiu, a tým k znehodnoteniu výsledného produktu. Na rozdiel od tepelných metód, povlak nanesený studenou kinetickou depozíciou je s minimálnym gradientom hrúbky a eliminuje napätie pri tuhnutí a namáhanie v ťahu, čo vedie k výborným vlastnostiam (pevnosť spoja, tvrdosť povlaku) požadovaných najmä pre elektrické a mechanické aplikácie. [10]

- **Vysoká efektivita depozície**

Ako je uvedené v kapitole 1.3.1, efektivita depozície je definovaná ako pomer hmotností častíc, ktoré úspešne prilnú na povrch substrátu k celkovej hmotnosti počiatočných častíc. Vysoká hodnota efektivity depozície nemusí nutne znamenať, že ide o lepšie striekateľný materiál, pretože niektoré materiály môžu byť ľahko nanesené na povrch substrátu, avšak s veľmi zlými vlastnosťami vkladu, ako je napríklad vysoká pórovitosť a slabá pevnosť spoja. V prípade využívania vysokotlakovej metódy cold spray môže hodnota efektivity depozície presahovať až 95 % pri nanášaní povlaku z medi alebo hliníku. Hodnota efektivity depozície je dôležitým faktorom pri zohľadňovaní ceny materiálu. [10]

- **Životné prostredie, zdravie a bezpečnosť**

Bežné metódy nanášania povlakov môžu prinášať riziká vzhľadom na životné prostredie, zdravie a bezpečnosť osôb pracujúcich s týmito zariadeniami. U klasických tepelných

metód dochádza obsluhujúci personál zariadení ku kontaktu s výparmi, horľavými plynmi, iskrami a plameňmi, kdežto u studenej kinetickej depozície tomu tak nie je. Preto je z pohľadu ochrany zdravia táto metóda bezpečnejšia. Taktiež sa cold spray využíva pri práci s jadrovými reaktormi, kde sa nízkotlakový cold spray využíva na diaľkovú opravu skorodovaných častí reaktoru alebo na nanos ochranného povlaku proti korózii (Obrázok 12). Navyše pri zbavovaní sa rádioaktívneho odpadu do liatinových kontajnerov je hrubá izolačná vrstva medi nanášaná nízkotlakovou metódou cold spray pre bezpečné skladovanie tohto odpadu a ochranu životného prostredia a zdravia okolia. [10], [15]



Obrázok 12: Ilustrovaný obrázok palivového kontajneru nukleárneho reaktoru s nanosom korozívne-ochranného povlaku pomocou metódy cold spray. Prevzaté z [15].

Čo sa týka nevýhod cold sprayu, tie sú najmä späté so zbavovaním sa odpadového prášku. V rámci bezpečnosti pri práci je dôležité poznamenať, že prístroj na studenú kinetickú depozíciu vytvára pri práci enormné množstvo hluku a teda obsluhujúci personál musí byť pred týmto hlukom správne chránený. [10], [15]

1.6.3 Procesné obmedzenia

Tak ako všetky techniky materiálového spracovania a nanášanie povlakov, aj cold spray má radu obmedzení a nevýhod, ktoré sú prezentované v podkapitolách nižšie. [10]

- **Takmer nulová tvárnosť**

Hlavná nevýhoda technológie studenej kinetickej depozície vyplýva z nevyhnutnej plastickej deformácie častíc povlaku, čo môže viesť ku strate ťažnosti. Toto môže viesť ku vzniku trhlín. Taktiež v materiáloch striekaných za studena je veľké množstvo energie akumulovanej počas plastickej deformácie, ktorá sa môže zmeniť na rekryštalizáciu alebo konsolidáciu v prípade zahriatia materiálu. [10]

- **Materiál podkladu musí byť dostatočne tvrdý**

V prípade studenej kinetickej depozície musí byť materiál substrátu, na ktorý je nanášaný povlak, dostatočne tvrdý vzhľadom na sprejovaný materiál, aby mohlo dôjsť k dostatočnej plastickej deformácii týchto častíc pre vytvorenie pevného spoja. Extrémne mäkké substráty, ako napríklad polyetylén, by spôsobili to, že častice by sa pri dopade na

povrch substrátu nedeformovali a teda by nevytvorili potrebný spoj. Ďalším problémom by mohol byť nános povlaku cold sprayom na extrémne krehké materiály (napríklad uhlík), kedy by urýchlené častice prášku pri dopade mohli spôsobiť eróziu povrchu substrátu. Preto je voľba vhodného substrátu veľmi dôležitá, substrát musí byť dostatočne odolný voči nárazu urýchlených častíc. [10]

- **Spotreba plynu**

Pri studenej kinetickej depozícii dochádza k oveľa vyššej spotrebe plynu ako pri konvenčných tepelných metódach. Plyn sa spotrebováva najmä na urýchlenie častíc prášku. Plyny pre cold spray sa volia na základe ich hustoty a inertnosti. Najpoužívanějšíe plyny sú zvyčajne dusík a hélium, prípadne ich kombinácia. Hélium je žiadaný práve vďaka svojej hustote a inertnosti, ale taktiež schopnosti dosiahnuť vysokých rýchlostí pri pomerne nízkom tlaku. Vysoké rýchlosti plynu dosahujú zvyčajne lepšie hodnoty efektivity depozície a vzniknutý povlak je kvalitnejší. Hélium je však používané zriedkavejšie a skôr len v špecializovaných aplikáciách, a to najmä kvôli jeho vysokej cene. Voľba plynu je teda daná najmä požadovanými vlastnosťami nanoseného povlaku vzhľadom ku požadovanej cene. [10]

- **Zložitá aplikácia ťažko dostupných miest**

V prípade technológie cold spray je veľmi zložitý nastriekavanie zle dostupných plôch substrátov, ako sú napríklad vnútra potrubí, alebo iné. Hlavným problémom je dizajn dýz pištole a fakt, že pracovná vzdialenosť nástreľu povlaku na substrát je rádovo v desiatkach milimetrov, čo je oveľa menšia pracovná vzdialenosť, ako u tepelných náprotivkov. Momentálne je na trhu pre cold spray najzložitejšia komerčne dostupná 90 ° otočná dýza, ktorá je schopná striekať materiály o vnútorných priemeroch približne 90 mm. [10]

1.7 Aplikácie cold sprayu v praxi

Vďaka nespočetnej rade výborných vlastností technológie cold spray a faktu, že táto metóda dokáže nanášať široké spektrum práškových povlakov na rôzne materiály substrátov, došlo behom posledných desiatok rokov k veľkému rozvoju a obľube tejto technológie v rámci rôznych priemyselných aplikácií. Najčastejšie sa v dnešnej dobe využíva metóda cold sprayu najmä v elektrotechnických a strojárenských zariadeniach ako nános vodivej vrstvy a náhrada galvanického pokovovania, pri povrchových úpravách dielov náchylných na koróziu, alebo pri oprave už skorodovaných dielov. Táto metóda sa taktiež využíva v stavebníctve, medicíne, v odvetví alternatívnych zdrojov energie ako je fotovoltaika a veterná energia. [15], [16], [17]

1.7.1 Povrchová úprava dielov

Cold spray vznikol primárne práve pre túto aplikáciu, kedy sa na začiatku využívala studená kinetická depozícia práve ako spoľahlivý proces povrchovej úpravy dielov. Táto úprava dielov je dnes najbežnejšie využívaná aplikácia metódy cold spray. Jedná sa o ochranný nános, ktorý slúži najmä ako krycia vrstva proti korózií a oxidácií jednotlivých častí substrátu a slúži na predĺženie životnosti povlakovej vrstvy. Výhody metódy cold spray spočívajú v tom, že je schopná vytvoriť silnú väzbu pre rôzne materiály substrátov a častíc, ktoré sú metalurgicky nemožné u konvenčných tepelných metód. Navyše povlak nánosu je schopný si udržať počiatočné vlastnosti po depozícii (umožnené nemennosťou skupenstva). [15]

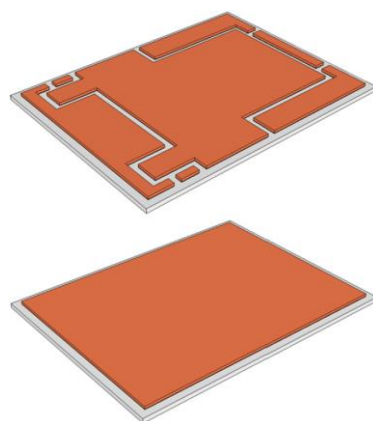
V leteckom priemysle bola metóda studenej kinetickej depozície dlhé roky testovaná ako možný proces povrchovej úpravy dielov pre súčiastky náchylné na koróziu a opotrebovanosť, najmä zliatin horčíka a medi, ktoré sa používajú vo veľkom rozsahu pri výrobe lietadiel. Nános vrstvy hliníka a jeho zliatin pomocou metódy cold spray sa ujal najmä pri poskytovaní povrchovej ochrany dielov pred koróziou a k predĺženiu životnosti týchto dielov. Aplikácia vrstvy hliníku na komponenty z medi a horčíku podporuje tvorbu silných pasivačných vrstiev, čo predstavuje spôsob spomalenia tvorby korózie v agresívnych vlhkých prostrediach. Navyše momentálne neexistuje primeraný postup galvanickej ochrany dielov z horčíku, ktorý má silný termodynamický potenciál pre oxidáciu, a preto sa nános vrstvy hliníku pomocou cold sprayu javí ako možné riešenie. Pri galvanickej korózii iba malé oblasti obklopujúce odlišné rozhrania vyžadujú ochranu, pre ktorú metóda cold spray predstavuje inovatívny spôsob nánosu týchto ochranných vrstiev a môže prekonať používanie izolačných vložiek a podložiek. [1], [18]

V rámci inovácií používaných materiálov v leteckom priemysle sa dlhodobo hľadajú vhodné materiály, ktoré majú nižšiu hmotnosť a väčšiu pevnosť a odolnosť, ako tie doteraz používané. Jedná sa najmä o celkové zníženie hmotnosti samotného lietadla a zvýšenie odolnosti tohto stroja, ktoré vedie k zvýšeniu celkového výkonu a životnosti. Najväčší vzrast využívania čistého horčíka a jeho zliatin zaznamenal letecký priemysel počas vietnamskej vojny v rokoch 1964 a 1975, kedy tento materiál priniesol výrazne lepšie vlastnosti ako dovtedy využívaný hliník. Hmotnosť hliníku je približne o 35 % vyššia ako horčíku, navyše horčík disponuje aj väčšou tlmiacou schopnosťou a tuhosťou. Preto sa zliatiny horčíku využívajú na výrobu viacerých komponentov, ako napríklad prevodovky vrtuľníkov, rámy prúdových motorov, puzdrá prevodoviek. [1], [18]

V automobilovom priemysle sú materiály komponentov pravidelne vystavované teplým a vlhkým prostrediam a sú mechanicky namáhané. Keďže metóda studenej kinetickej depozície vytvára vrstvy odolné proti korózií a opotrebovaniu s dobrou tepelnou vodivosťou a mechanickými vlastnosťami, v automobilovom priemysle našla široké uplatnenie. Tak ako u leteckého priemyslu, aj v automobilovom sa hľadajú materiály pre komponenty a diely s čo najdlhšou životnosťou a čo najmenšou

hmotnosťou, aby sa zvýšil výkonu automobilu, znížila palivová spotreba a zatiaľ čo je požadované zvýšenie odolnosti jednotlivých častí vozidla. Preto sú v tomto priemysle, ako aj v leteckom, často využívané zliatiny horčíka, ktoré sú ale oproti zliatinám hliníka náchylnejšie na koróziu. Zliatiny horčíka majú tendenciu ľahko reagovať v prítomnosti kyslíka a vody a preto často vzniká galvanická, bodová, alebo medzikryštalická korózia. Tieto korózne procesy majú za následok zhoršenie celkových mechanických vlastností dielov z horčíka a zníženie ich životnosti. Jednoduchý nános tenkej ochrannnej vrstvy metódou cold spray na tieto súčiastky dané problémy vyrieši bez väčšej zmeny hmotnosti týchto súčiastok, avšak treba nájsť správne ekonomické riešenie, kedy je nános tejto vrstvy výhodný. [1], [15], [19]

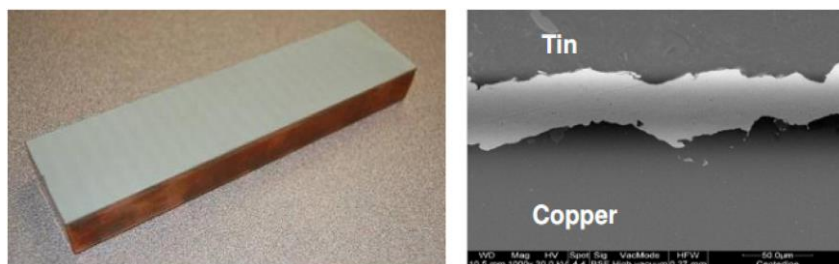
Výkonové elektrické moduly, ktoré sú primárne vyrobené z vrstvy keramického substrátu Al_2O_3 o hrúbke 630 μm (prípadne 380 μm), na ktorý je aplikovaný obojstranný povlak medi o hrúbke 300 μm , sú využívané v automobilovom priemysle ako spínacie zdroje napájania, riadiace jednotky motora, meniče, alebo tyristorové riadiace jednotky. Tieto výkonové elektrické moduly musia prenášať vyššie prúdy a poskytovať vyššiu izoláciu napätia (až do niekoľko tisíc voltov), ale taktiež musia pracovať v širokom rozmedzí teplôt, niekedy až do 200 °C. Preto sú dlhodobo vyrábané metódou DBC (direct bonded copper), kedy je meď priamo viazaná na keramický materiál. Tento postup sa dlhé roky javil ako najvhodnejší z dôvodu vynikajúcej elektrickej a tepelnej izolácie s vysokou prúdovou schopnosťou, vďaka hustému pokovovaniu a tepelnej rozťažnosti medi (blízke ku kremíku) a vzhľadom k vysokej pevnosti spoja medzi meďou a keramikou. Avšak výroba týchto modulov sa deje na báze vysoko-teplotnej oxidácie, kedy sú aj meď, aj substrát zohrievané v atmosfére dusíka (obsahujúce asi 30 ppm kyslíka), čo vedie k vytvoreniu eutektika medzi meďou a kyslíkom o teplote 1066 °C (teplota je medzi teplotou tavenia medi a oxidovej keramiky), ktoré sa úspešne viaže ako na meď, tak na oxidy keramiky (substrát). Pre vytvorenie vodivých ciest sú následne vrstvy medi leptané. Tento proces viazania medi vedie k tvorbe oxidických vrstiev, ktoré môžu následne spôsobiť koróziu. Alternatívnym riešením pre vytváranie povlakov medi na keramickom podklade Al_2O_3 je práve metóda studenej kinetickej depozície, ktorá poskytuje vysokú spoľahlivosť, životnosť, tepelnú a elektrickú vodivosť a takmer úplné zamedzenie vzniku oxidov vo vytvorenej vrstve povlaku (vyobrazené na Obrázku 13). [19]



Obrázok 13: Medená vrstva nanosená metódou DBC (hore) a cold sprayom (dole) na povrch keramického substrátu Al_2O_3 . Prevzaté z [19].

V štúdií od B. Wielaage a kolektívu [19] sa ukázalo, že práve nanos medenej vrstvy medi na keramickú podložku Al_2O_3 pomocou metódy cold spray vykazuje výborné vlastnosti. Hrúbka vrstvy substrátu hliníku bola minimálna, aby sa na ňu dobre uchopila vrstva medi. Zmenšenie hrúbky vrstvy hliníku napomáha aj k zlepšeniu elektrickej vodivosti, keďže hliník má len 65 % elektrickej vodivosti medi. Následný medený povlak bol nanosený v 4 cykloch a dosiahol hrúbku 300 μm . Vzniknutá sila spoja medzi hliníkom a meďou bola od 31 - 58 MPa (± 6 MPa), porozita bola zmeraná na 1% a množstvo oxidácie a obsahu vody bola menšia ako v sprejovom prášku, kde množstvo kyslíku a vodíku v prášku bolo 0,6 % a 0,04 %, kdežto v nanosenom povlaku boli tieto hodnoty 0,5% a 0,02 %. Rastrovacím elektrónovým mikroskopom sa zistilo, že povlak vykazuje výbornú priľnavosť a nevykazuje náznaky epitaxiálneho rastu zŕn. [19]

Tieto zistenia posúvajú využívanie metódy cold spray ako substitút metódy nanášania medi metódou DBC (direct bonded copper). Využitie tejto metódy sa môže uplatniť na výkonové polovodičové moduly, vysokofrekvenčné spínacie napájacie zdroje, prípojnícové systémy (Obrázok 14), elektronické vykurovacie zariadenia, vo fotovoltaike, telekomunikačných technológiách (napájania pre telekomunikácie), alebo laserových systémoch. [15], [19]

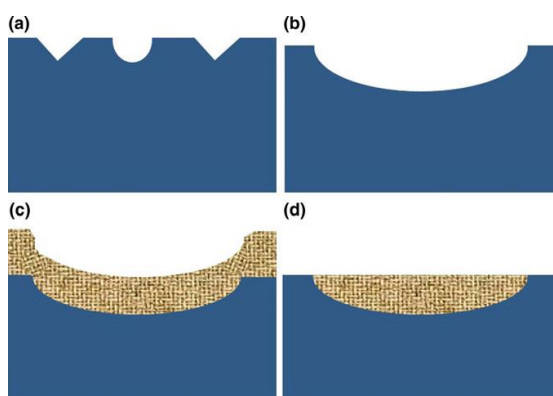


Obrázok 14: Medená prípojnice (Copper) s nanosom cínového povlaku (Tin) na zabránenie korózií a zvýšenie elektrického kontaktu. Prevzaté z [15].

1.7.2 Oprava dielov

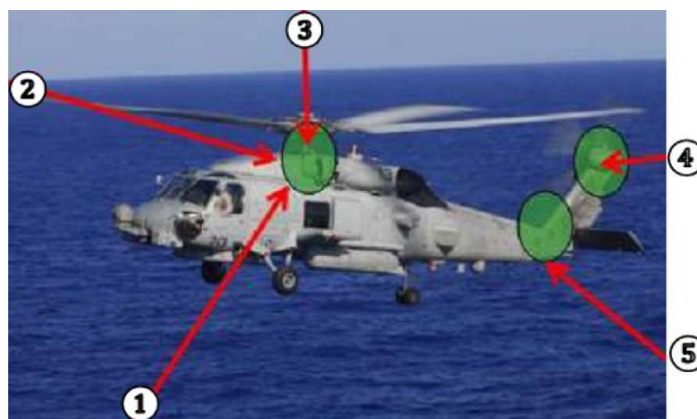
V odvetví opravy dielov sa dlhodobo hľadal spôsob ako by sa dali opraviť skorodované a pokazené diely. Náklady na opravy často predstavujú väčšiu ekonomickú záťaž ako samotná výmena dielov, avšak dodacie lehoty a samotná výmena dielov môže byť často veľmi časovo náročná. Na Obrázku 15 je popísaný postup pri oprave dielov. [15], [16]

V oblasti leteckého a automobilového priemyslu našla metóda cold spray veľké využitie, kde sa v najväčšej miere využívajú prášky na báze hliníku, medi, prípadne niklu. Taktiež je vhodné poznamenať, že u techniky o veľkých rozmeroch, ako sú lietadlá, autá a nadrozmerná technika všeobecne, je vďaka prenosnosti niektorých zariadení cold spray táto oprava veľmi jednoduchá a výhodná, pretože sa technika opravuje priamo na mieste a nemusí sa ďalej presúvať. [15], [16]



Obrázok 15: Schematický proces opravy dielov. a) Poškodená časť, b) obrábanie poškodených častí, c) vyplnenie medzery povlakom cold sprayu, d) obrábanie na obnovenie pôvodnej geometrie dielu. Prevzaté z [16].

Americká armáda v dnešnej dobe využíva v širokej škále metódu cold spray pri oprave dielov a je jedným z najväčších užívateľov tejto metódy. Ročne sa vďaka tejto metóde ušetrí niekoľko miliónov dolárov vďaka faktu, že aplikácia povlaku metódou cold spray predlžuje životnosť dielov. Na Obrázku 16 vidieť titánové nánosy povlaku na americkú helikoptéru Seahawk, kde je finančná úspora ročne až 50 % vďaka metóde cold spray. [15]



Obrázok 16: Aplikácia titánového povlaku pomocou metódy cold spray na jednotlivé časti vrtuľníku Seahawk. č.1. predstavuje aplikáciu na montážnu plochu modulu vrtule, ktorá slúži na ochranu proti korózií a obnove geometrie. č.2 aplikácia titánu na vstupný modul a tvarovacie plochy. č.3 – aplikácia titánu na hlavný modul. č.4 a 5. - aplikácia na pristávacie nohy kvôli ochrane proti korózií a oxidácií. Prevzaté z [15].

Výhodou tejto metódy pri oprave dielov je fakt, že deponovaná vrstva nemusí byť materiálovo totožná s materiálom súčiastky a voľba deponovaného prášku závisí od požadovaných vlastností. Oprava dielov pomocou cold sprayu teda prináša finančnú úsporu, zredukovanie času potrebného na opravu, jednoduchosť opravy jednotlivých dielov a širokú škálu výberu práškov slúžiacich na opravu dielov. [15], [16]

1.7.3 Aditívna výroba

Vďaka CAM a CAD systémom spolu s cold sprayom je možnosť nánosu niekoľkých deponovaných vrstiev na seba, čo dáva vznik funkčnej súčiastky pomocou tzv. 3D tlače. Výroba takéhoto dielu vďaka CAD a CAM súborom a modelom je veľmi jednoduchá, kde sa len v jednom kroku nanáša niekoľko deponovaných vrstiev na seba, čím sa odstraňuje najmä krok obrábania dielu, ktorý celkový výrobný proces predlžuje a taktiež sa pri obrábaní spotrebuje viac materiálu. Takáto výroba pomocou cold sprayu teda znižuje náklady, pretože sa odstraňujú zbytočné produkčné kroky (ako napríklad spomínané obrábanie), čím sa priamo zvyšuje aj produktivita výroby. Taktiež ako je spomenuté v kapitole 1.6.2, metóda cold spray je ekologická a teda v mnohých odvetviach je aditívna výroba touto metódou aj preferovaná. [2], [15]

V rámci automobilového a leteckého priemyslu, ale aj ostatných odvetví priemyslov, je výhodou, že vytvorená súčiastka nie je tvarovo obmedzovaná a pomocou metódy cold spray je možné vytvárať aj zložité tvary súčiastok takmer ihneď, pokiaľ je na danom pracovisku dostatočné vybavenie a školený personál. Týmto sa šetria náklady a časové požiadavky na výrobu požadovaných dielov. [2], [15]

1.8 Med', hliník, ich zliatiny a využitie

Ako bolo spomenuté v kapitole 1.7, najčastejšie využívané materiály pri aplikácií cold sprayu sú meď a hliník, kde hliník sa veľmi často využíva aj ako podklad substrátu, vďaka svojím výborným elektrickým a mechanickým vlastnostiam a dostupnosti oboch týchto materiálov. Rozsahom výroby sa hliník radí na prvé miesto medzi neželeznými kovmi a jeho zliatiny patria k najdôležitejším konštrukčným materiálom. Meď sa rozsahom výroby radí hneď za hliník a oba tieto materiály nachádzajú využitie najmä v elektrotechnike pre ich výbornú elektrickú a tepelnú vodivosť, dobrú spracovateľnosť (tvárnosť, zvárateľnosť a spájkovateľnosť) a dobrú odolnosť voči korózií. [19], [20], [21]

1.8.1 Hliník

Zliatiny hliníku patria, okrem oceli, k najpoužívanejším kovovým konštrukčným materiálom. Kovový hliník sa získava elektrolyticky z taveniny oxidu hlinitého, v zmesi s kryolitom (oxid hlinitý je priemyselne získaný z minerálu bauxitu). V roku 1886 bola patentovaná výroba hliníku a už od roku 1890 bola zahájená v priemyselnom meradle. Prvá zliatina hliníku, dnes známa ako dural (AlCu4Mg), bola vyvinutá v roku 1906 a znamenala prevrat najmä v leteckom priemysle. [20], [21], [22]

Hliník je bielej farby a vyznačuje sa veľkou tepelnou a elektrickou vodivosťou, ktorá sa nečistotami a tvárnením za studena znižuje. Čistý hliník je mäkký, málo pevný a dobre tvárny (so vzrastajúcou teplotou pevnosť prudko klesá). Vďaka svojej nízkej hustote, ktorá je v rozmedzí od 2,64 až po 2,7 kg/dm^3 , a teda aj nízkej hmotnosti, je možné zliatiny hliníku jednoducho mechanicky opracovávať, ľahko tvarovať a zväť. Avšak táto hustota má za následok nízku tvrdosť zliatin hliníku, ktoré môžu viesť k jednoduchým deformáciám povrchu spracovaného materiálu, alebo výrobku. Na vzduchu je hliník stály vďaka samovoľne sa tvoriacej ochrannej vrstve Al_2O_3 . Taktiež odoláva morskej vode, neutrálnym a oxidačným roztokom solí, avšak zliatiny hliníku môžu podliehať elektrochemickej korózií, ak sú v konštrukcii vo vodivom styku s ostatnými kovmi a zliatinami (výnimkami je zinok a kadmium). [21], [23]

Približne 60 % hliníku technickej čistoty sa spracováva na plechy a iné hutnícke výrobky, ich čistota je až 99,7 % podľa vyhlášky ČSN 42003. Hliník ale nachádza využitie najmä ako elektrovodivý materiál pre elektrotechnické účely o čistote 99,5 % (podľa vyhlášky ČSN 424005), prípadne až o čistote 99,8 % (podľa vyhlášky ČSN 424002). Merný elektrický odpor Al (pri 26 °C) je v rozmedzí od $\rho = 0,0264 - 0,033 \mu\Omega\text{m}$, záležiac od čistoty a jeho merná elektrická vodivosť je asi 65 % mernej elektrickej vodivosti medi (a teda približne $\sigma = 37,6 \text{ MS/m}$). Výhodou je, že hliník je až 3x ľahší ako meď a preto hliníkový vodič o rovnakom odpore, ako medený, má len približne polovičnú hmotnosť. Hliník je po zlate, striebre a medi štvrtý najlepší vodič elektrického prúdu vďaka svojej vysokej elektrickej vodivosti. [20], [21], [24]

Zliatiny hliníku môžeme deliť podľa rôznych kritérií, ako sú napríklad spôsob spracovania, alebo ich schopnosť zvýšiť tvrdosť a pevnosť tepelným spracovaním (vytvrdzovaním). Najčastejšie delenie je na dve skupiny: zliatiny určené na tvárnenie (zliatiny s nízkou pevnosťou a dobrou odolnosťou voči korózií a zliatiny s vyššou pevnosťou a nízkou odolnosťou voči korózií) a zliatiny na odliatky. [20], [21], [24]

1.8.1.1 Zliatiny s nízkou pevnosťou a dobrou odolnosťou voči korózií

Sú to zliatiny hliníku s kovmi o blízkom elektródovom potenciáli (Mg, Mn, Si). Dobre odolávajú atmosfére a morskej vode aj bez povrchovej ochrany, pretože neobsahujú meď. Výhodou je ich dobrá zvárateľnosť, tvarovateľnosť a odolnosť proti vibračným zaťaženiám, ale taktiež lomová húževnatosť. Ich pevnosť je zvyšovaná deformačným spevnením a dosahuje hodnôt pevnosti v ťahu od $R_m = 130$ MPa (pre zliatiny Al-Mg) až do 420 MPa (pre zliatiny Al-Mg tvárnené za studena). Nevýhodou je však to, že ich tepelným spracovaním nejde spevniť (vytvrdiť). Najčastejšie využitie týchto zliatin je v automobilovom, leteckom a námornom priemysle. [20], [21], [25]

1.8.1.2 Zliatiny s vysokou pevnosťou a nízkou odolnosťou voči korózií.

Tieto zliatiny sú veľmi hodnotnými konštrukčnými materiálmi. Maximálnu pevnosť dosahujú vytvrdzovaním, prípadne v kombinácii s tvárnením za studena. Nevýhodou je ich nízka odolnosť voči korózií, preto sa často dodávajú plátované hliníkom, prípadne jeho zliatinami Al-Mg, Al-Mn. Najpoužívannejšie zliatiny tejto podskupiny sú zliatiny Al-Cu-Mg, ktoré sú nazývané aj duraly. Dosahujú hodnôt pevností v ťahu až $R_m = 530$ MPa a majú vysokú dlhodobú tepelnú odolnosť až do 200 °C, v prímеси s niklom dokonca až do teploty 300 °C a sú vhodné napríklad na výrobu nitov. [20], [21], [25]

1.8.1.3 Zliatiny hliníku pre odliatky

Tieto zliatiny majú vyšší obsah prísad, ale aj nečistôt ako zliatiny určené na tvárnenie z kapitoly 1.8.1.1 a 1.8.1.2. Sú určené k výrobe tvarových odliatkov liatím do piesku, do kovových foriem, alebo tlakovo. Mechanické hodnoty týchto zliatin bývajú nižšie ako u predošlých dvoch skupín, najvyššia pevnosť v ťahu je približne $R_m = 250$ MPa. Najbežnejšou a najvýznamnejšou zliatinou je kombinácia hliníka a kremíka, inak nazývaná aj silumin. Môžu obsahovať rôzny podiel kremíku, od 4,5 - 25 %, najlepšie zlievarenské vlastnosti majú eutektické zliatiny s obsahom kremíku 10 - 13 %. Tie sa, vďaka svojej nízkej hmotnosti a teda dobrej opracovateľnosti a odolnosti proti korózií, využívajú najmä na výrobu elektromagnetických meracích prístrojov, výrobu dielov kostier elektrických strojov a na krytie káblových spojok. [20], [21], [26]

Vo vývoji zliatin hliníku je táto skupina materiálovo uzavretá a do budúcnosti už nie je predpoklad vývoja zliatin z hľadiska chemického zloženia. V rámci zlepšovania ich chemických, mechanických a elektrických vlastností je budúcnosť práve v postupoch spracovania a nanášania týchto materiálov. Pri tepelných úpravách týchto materiálov sa optimálne postupy volia tak, aby boli dosahované maximálne možné pevnostné

charakteristiky. Nové postupy preto sledujú možnosti zvýšenia lomovej húževnatosti zliatin, ich tvárnosti, odolnosti voči korózií či zníženia vrubovej citlivosti. Zvyšovanie pevnosti sa deje na úkor iných, menej podstatných vlastností a s rastúcou pevnosťou sa úmerne zvyšujú aj náklady na spracovanie a výrobu. Práve metóda studenej kinetickej depozície zlepšuje vyššie uvedené charakteristiky na úkor vyššej ceny a javí sa ako možná náhrada konvenčných tepelných metód spracovania a nanášania materiálu hliníku a jeho zliatin. [21], [27]

1.8.2 Med'

Med' sa rozsahom výroby radí na druhé miesto za hliník a nachádza využitie primárne v elektrotechnike. Jedná sa o najstaršie využívané sa kovový materiály od doby bronzovej. Surovina pre výrobu medi je medená ruda, ktorá obsahuje približne len 1 % medi. Z rudy sa vyrába koncentrát s obsahom asi 30 % medi, ktorý je následne hutnícky a elektrolyticky čistený. Týmto postupmi čistenia je možné dosiahnuť med' s čistotou až 99,99 %. Približne polovica vyrábaného množstva medi sa spotrebuje na medené výrobky, druhá polovica na prípravu zliatin. Veľké množstvo zliatin sa využíva ako konštrukčný materiál najmä vďaka skvelým vlastnostiam, ako je odolnosť voči korózií a dobrá spracovateľnosť (tvárnosť, zvarateľnosť, spájkovateľnosť). Pevnosť medi ale nie je veľká a tvárnením za studena sa zväčšuje len minimálne na hodnotu približne $R_m = 440$ MPa. S narastajúcou teplotou klesá pevnosť aj tvárnosť, ktorá dosahuje minimum pri teplote približne 400 - 500 °C, a preto je med' tvárnená buď za studena, alebo pri teplotách okolo 800 °C. Pri teplotách pod bodom mrazu med' nekrehne, a preto je vhodná na využitie aj v extrémne nízkych teplotách. V kyslíkatých prostrediach je vrstva medi pokrývaná slabou vrstvou zlúčenín kyslíčnikov, uhličitánov, síranov, alebo chloridov, čo ju chráni pred koróziou a zafarbuje ju. Tvárená med' sa využíva najmä pre zariadenia vystavené extrémne nízkym teplotám, ako sú nádoby na tekutý dusík, hélium a vodík, prípadne pre zariadenia vystavené vysokým teplotám, ako sú výmenníky tepla, varné nádoby v cukrovaroch a pivovarochoch. Medené plechy sú dlhodobo využívané ako strešné krytiny, odkvapové žľaby a zvody so životnosťou niekoľko sto rokov. [20], [21], [28], [29]

Z výrobkov predstavujú najväčší podiel vodiče pre elektrotechniku, a to najmä vďaka výbornej elektrickej a tepelnej vodivosti a jej ľahkej spájkovateľnosti (na mätko, alebo na tvrdo). Med' je kov červenej farby, jej čistá vyžihaná forma bola zvolená za vodivostný štandard 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). Táto forma má konduktivitu (mernú elektrickú vodivosť) 58 MS/m, čo odpovedá mernému elektrickému odporu 0,017241 $\mu\Omega$ m. Vodivosť medi klesá s teplotou a tvárnením za studena, ale taktiež s narastajúcim obsahom nečistôt. [20], [21]

Mechanicky zaťažované vodiče z čistej žihanej medi, označované ako Cu99,95, ktorá obsahuje 99,95 % medi (podľa normy ČSN 423002) majú nízku medzu sklzu v ťahu a sú spevňované ťahaním za studena, prípadne malými prísadami kadmia, chrómu, alebo

striebra. To má ale za následok zníženie elektrickej vodivosti o 2 - 20 %. Taktiež je v elektrotechnických zariadeniach často využívaná meď s čistotou 99,9 % (podľa normy ČSN 423001). Využitie medi pre elektrotechnické zariadenia sa delí na meď mäkkú, polotvrďú a tvrdú. Mäkká sa využíva ako vodiče na vinutie elektrických strojov, silové káble, alebo inštalачné vodiče, pričom ich pevnosť je približne $R_m = 250$ MPa a má najväčšiu elektrickú vodivosť. Polotvrďá meď s pevnosťou približne $R_m = 340$ MPa je využívaná najmä v sekundárnych sieťach, na výrobu trolejových káblov, lán, plechov a na profilové vodiče a vodivé súčiastky prístrojov. Posledná, tvrdá meď, s pevnosťou od $R_m = 370$ MPa sa využíva pre kontakty alebo lamely komutátorov, alebo na elektrické vedenie vo vonkajšom prostredí. [21], [23], [29], [30]

Zliatiny medi sa delia podľa viacerých kritérií. Primárne rozdelenie je podľa prímiesí, a to na zliatiny Cu-Zn (mosadze) a Cu-Sn (bronz). [21]

1.8.2.1 Mosadz

Mosadz je zliatina medi a zinku. Rozsahom výroby medených zliatin sú mosadzné najrozsiahlejšie (až 83 % všetkých zliatin sú mosadzné) a celková spotreba medi na mosadzné zliatiny je približne 25 %. Mosadze pre tvárnenie obsahujú približne 5 - 42 % média a sú značené podľa normy ČSN 4232XX, kde sú označované aj značkou Ms doplnenou o číslicu, ktorá udáva obsah medi. Tombaky, mosadzné zliatiny s obsahom medi viac ako 80 % hmotnosti, majú výbornú odolnosť voči korózií v atmosfére a veľmi dobrú tvárnosť za studena. Ich výroba je primárne v podobe pásov a plechov slúžiacich na súčiastky vyrobené lisovaním, tlačéním, ťahom a razéním. Využívané sú ako súčiastky pre elektrotechniku, ako súčasti prístrojov na meranie tlaku, membrány a drôty pre sitá, nábojnice, prípadne ako bižutéria. Prímiesou ďalších kovov (Al, Ni, Fe, Mn, Sn, Si) sa zlepšujú mechanické vlastnosti, klzné a technologické vlastnosti (zlievateľnosť, obrábateľnosť, tvárnosť), ale najmä odolnosť voči korózií. Mosadze s prímiesou cínu majú skvelé akustické vlastnosti a využívajú sa na výrobu hudobných nástrojov. Mosadze s prímiesou niklu majú zase vysokú pevnosť a odolnosť voči korózií, vďaka čomu sú využívané na výrobu lekárskeho nástrojov. Mosadze s prímiesou hliníku sú vhodné pre armatúry, ventilové sedlá a kondenzátorové trubice. Niektoré špeciálne mosadze s tavnou teplotou vyššou než 500 °C patria k tvrdým spájkam, používaným na spajovanie kovových dielov. Jedná sa o zliatiny s odstupňovanými teplotami tavenia tak, aby sa dala zvoliť spájka o pracovnej teplote nižšej ako je teplota tavenia základných spojovacích materiálov. [20], [21], [30]

1.8.2.2 Bronz

Bronz je označenie pre všetky zliatiny medi s výnimkou mosadzí. Najstarším druhom bronzov sú cínové. Obsah cínu má na vlastnosti bronzu podobný vplyv ako obsah zinku v mosadziach, s narastajúcim množstvom Sn sa zlepšujú mechanické vlastnosti, stúpa aj pevnosť, aj ťažnosť. Maximum pevnosti je dosiahnuté približne pri 20 % obsahu Sn,

maximum ťažnosti približne pri 5 % obsahu Sn. Tvárené cínové bronzы majú vyššiu pevnosť a odolnosť voči koróziám ako mosadz, dobré klzné vlastnosti, využiteľné najmä pre zaťažované klzné ložiská. Taktiež sú vhodné pre pružiny pracujúce v koróznom prostredí. Bronzy s obsahom cínu sú rozsiahlejšie využívané pre odliatky, väčšinou obsahujú 10 - 12 % Sn, majú dobrú pevnosť, húževnatosť, značnú odolnosť voči koróziám, vyznačujú sa malým zmrštením (1 %) a majú výborné trecie vlastnosti. Nevýhodou je, že majú sklon k dendritickému odmiesovaniu a k tvorbe mikropórov. [20], [21]

Dalšou kategóriou bronzov sú zvláštne bronzы, ktoré majú cín čiastočne, prípadne úplne nahradený inými prvkami, podľa ktorých sa následne označujú. Sem patria napríklad červené bronzы, ktoré sú zliatiny Cu-Sn-Zn, ktoré sa dobre obrábajú a lešia, majú nižšiu cenu (nižší obsah cínu) a využívajú sa ako odliatky armatúr, súčasti čerpadiel, alebo sa využívajú ako umelecké bronzы (sochárstvo). Hliníkové bronzы sú zliatiny sústav Cu-Al, obsahujú približne 12 % Al. Ich hlavnou výhodou je dobrá žiaruvzdornosť, až do 800 °C, vysoká odolnosť voči koróziám a únavovému namáhaniu, sú to tvrdé zliatiny s dobrou odolnosťou voči oteru a výbornými klznými vlastnosťami. Sú vhodné na výrobu plakiet, mincí, čelustí odporových zväračiek, svoriek elektrických prívodov k peciam, armatúr, ventilových sediel a na výrobu ložísk pre veľké tlaky a malé rýchlosti. [20], [21]

1.9 Korózia kovů

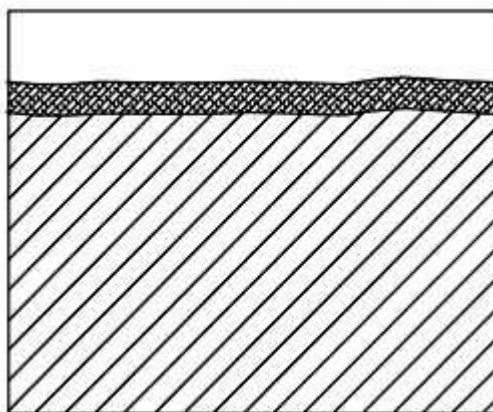
Korózia kovů je súhrn všetkých reakcií kovů a zliatin s jeho prostredím, v ktorom sa vyskytuje. Tieto reakcie môžu byť buď zámerné a prospešné, alebo náhodné a škodlivé. V tejto práci je záujmová práve druhá skupina. Náhodná a škodlivá reakcia kovů, prípadne zliatin, s jeho prostredím je reakcia chemická alebo elektrochemická medzi materiálom a jeho prostredím, ktorá spôsobuje poškodenie materiálu alebo jeho častí. Korózia môže viesť k zmene profilu materiálu, kedy sa tvoria korózne splodiny, a tým sa znižuje prierez materiálu, ktorý následne vplýva na mechanické vlastnosti (ako je napríklad pevnosť, tvrdosť), alebo až k úplnej strate tohoto materiálu, a teda korózia znižuje životný cyklus daného materiálu. Práve kvôli týmto dôvodom je potrebné navrhovať a vyrábať antikorózne materiály a postreky so špecifickými nárokmi, ktoré vylepšia požadované vlastnosti substrátov. Tieto nároky sú: vysoká spoľahlivosť, kvalita, ale taktiež ekonomická stránka. Vysoká odolnosť voči koróziám je požadovaná vo viacerých odvetviach priemyslu práve pre správne fungovanie vzniknutých výrobkov a pre čo najdlhší životný cyklus. [1], [31]

1.9.1 Typy korózneho napadnutia

Korózia sa môže vyskytovať vo viacerých formách a poznáme niekoľko typov korózií. Primárne môžeme deliť koróziu podľa druhu korózneho prostredia, v ktorom sa daný kov alebo zliatina nachádza na atmosférickú (je najrozsiahlejšia), koróziu v kvapalinách a koróziu v pôde. [31], [32]

Ďalej môžeme deliť koróziu podľa vnútorného mechanizmu vzniku korózie. Jedná sa o koróziu chemickú a elektrochemickú. Chemická korózia je znehodnotenie materiálu kovu vzájomným pôsobením tejto látky s koróznym prostredím (sol', kvapalina, plyn, ...) a prebieha v elektricky nevodivom prostredí. Najčastejšie sa jedná o oxidáciu kovu. V prípade neželezných kovov, ako napríklad hliník a meď, môže byť preniknutiu tejto korózie do hĺbky materiálu zamedzené nánosom tenkej vrstvy oxidov. U medi môže byť nanesený ochranný film pomocou zelenej patiny, v prípade hliníku prieniku tejto korózie do hĺbky zamedzuje vytvorená pasivačná oxidačná vrstva Al_2O_3 . Elektrochemická korózia je, podľa normy ČSN EN ISO 8044, korózia kovov v elektrolytoch a teda v elektricky vodivom prostredí, ktorá obsahuje aspoň jednu anodickú a katodickú reakciu. Tieto dielčie reakcie sú na seba viazané. Anodická elektródová reakcia, alebo tiež oxidačná, je reakcia pri ktorej dochádza k prenosu kladného náboja z elektrónového vodiča do elektrolytu a odpovedá oxidácií kovu, a teda vlastnej korózií. Pri katodickej elektródovej reakcií, tiež nazývanej depolarizačnej, dochádza k prenosu záporného náboja z elektrónového vodiča do elektrolytu. Odpovedá redukcií niektorej z oxidujúcich zložiek roztoku elektrolytu - buď' vybíjaniu iónov vodíka (korózia s vodíkovou depolarizáciou), alebo redukcií kyslíku rozpúšťaného v elektrolyte (korózia s kyslíkovou depolarizáciou). Rýchlosť šírenia korózie môže byť riadená oboma dielčimi reakciami zároveň alebo oddelene a tieto dielčie reakcie môžu prebiehať na rovnakom mieste povrchu korodujúceho kovu (v prípade, ak je kov homogénny a zloženie roztoku je rovnaké po celej ploche dotyku s kovom) alebo na rôznych miestach zároveň. [31], [32], [33]

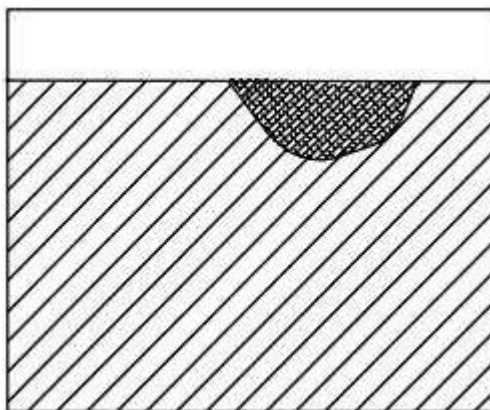
Posledným kritériom delenia korózie je na základe druhu korózneho napadnutia. Toto je primárne rozdelené na celkovú plošnú koróziu (rovnomernú) a nerovnomernú. Rovnomerná korózia je charakterizovaná rovnomerným koróznym napadnutím rovnakou rýchlosťou na celom povrchu, prípadne veľkej časti plochy v kontakte s koróznym prostredím a jej vizualizácia je na Obrázku 17. [31], [32], [34]



Obrázok 17: Rovnomerná korózia. Prevzaté z [53].

Postup korózie tohto typu je jednoducho predvídateľný a kontrolovateľný, dá sa jednoducho zmerať, a preto poruchy vzniknuté týmto typom napadnutia zvyčajne nemajú zložitý charakter a k zlyhaniu výrobkov dochádza len ojedinele. Vo väčšine prípadov sa jedná skôr o vzhľadový problém, kedy kovy a zliatiny môžu stratiť svoj lesk, môžu byť zakalené, prípadne zoxidované, a tým zmenia svoju farbu. V prípade úplného napadnutia ochranného povlaku môže dôjsť k jeho strate a následnému pokročilejšiemu napadnutiu dovnútra štruktúry materiálu. Ak v koróznom systéme (prostredie a materiál uložený v ňom) vzniknú heterogenity, korózia prebieha nerovnomerne. Tento typ korózie sa horšie predpovedá a k zlyhaniu výrobkov dochádza v kratšej dobe. Do tejto skupiny patria štrbinová korózia, bodová korózia, korózia praskaním, erózna a galvanická. [31], [32], [34]

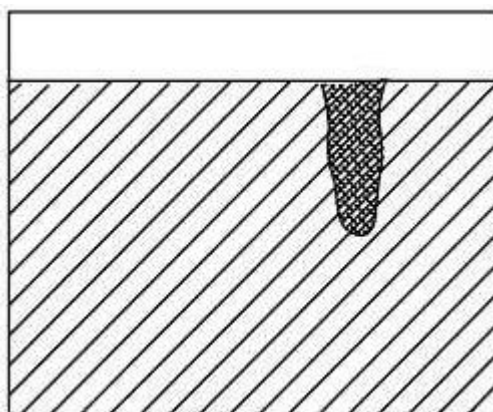
Štrbinová korózia je lokálna korózia, ku ktorej dochádza v miestach, kde je malé množstvo elektrolytu čiastočne oddelené od zvyšného elektrolytu, tieto miesta sa nazývajú štrbiny (Obrázok 18). [31], [32], [34]



Obrázok 18: Štrbinová korózia. Prevzaté z [53].

Najčastejšie ku nej dochádza v miestach spojov, ako sú nity, skrutky, pod izolačnými podložkami, svorkami, tesneniami, alebo inými kĺbovými spojmi. Výmena roztoku vo vnútri štrbiny je obmedzovaná a tak isto je to aj v prípade prístupu kyslíku. Vzhľadom k deficitu oxidačného činidla sa vnútorný povrch štrbiny stáva anódou a prevláda tu oxidácia zložiek kovu. Elektróny, ktoré sa uvoľnia touto reakciou sú kovom prenášané k povrchu mimo štrbinu na miesta, kde nie je obmedzený prístup rozpusteného kyslíku na rozhraní elektrolyt-kov. Toto okolie sa následne stáva katódou. Náboj kovových kationov v štrbine je kompenzovaný presunom chloridových aniónov z elektrolytu do štrbiny a následnou hydrolýzou iónov kovu sa roztok vo vnútri štrbiny okysľuje, čím vzrastá jeho agresivita, ktorá vedie k poškodeniu pôvodnej pasivačnej vrstvy a vytvoreniu vysoko korozívnych podmienok v štrbine. [31], [32], [34]

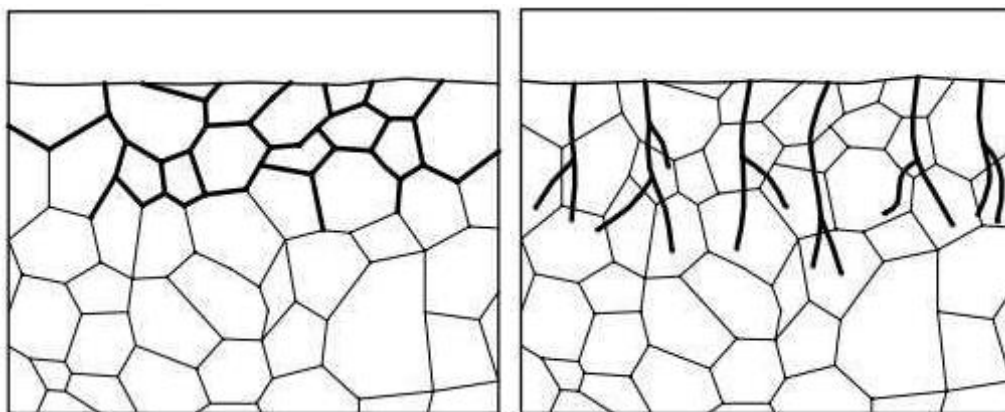
Bodová (z angličtiny pittingová) korózia je lokálne napadnutie pasivačného povrchu korózie-vzdorných ocelí alebo hliníku a jeho zliatin (Obrázok 19).



Obrázok 19: Bodová korózia. Prevzaté z [53].

Touto formou vznikajú hlboké diery s úzkym hrdlom. Mechanizmus je rovnaký ako u štrbinovej korózií, len s rozdielom, že diera vzniká samovoľne v dostatočne oxidačnom prostredí a za prítomnosti depasivujúcich iónov (chloridy, sírany), a zvyčajne sa jedná o proces, kedy časť materiálu podlieha rýchlemu napadnutiu, pričom zvyšok materiálu ostáva nedotknutý. Je to najnebezpečnejšia forma korózie, dané diery môžu byť malých rozmerov, zle detekovateľné a môžu viesť k zlyhaniu systému. [31], [32], [34]

Korózia praskaním je porušenie materiálu vyvolané kombináciou ťahového pnutia a korózneho prostredia za zvýšenej teploty a je charakterizované znížením deformačnej práce nutnej k narušeniu materiálu oproti namáhaniu v inertnom prostredí. Trhliny často vznikajú a vychádzajú v mieste porušenia pasivačnej vrstvy (napríklad v mieste bodovej korózie) a šíria sa v štruktúre kovu buď po hraniciach zŕn (interkryštalicky – obrázok 20), alebo naprieč zrnom (transkryštalicky – Obrázok 20). [31], [32], [34]

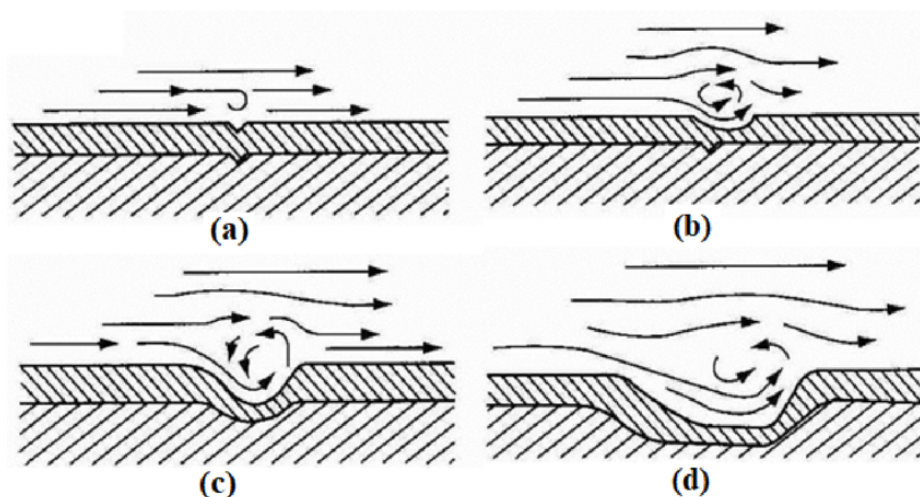


Obrázok 20: Interkryštalická korózia (vľavo) a transkryštalická korózia (vpravo). Prevzaté z [53].

Ak by dochádzalo k cyklickému namáhaniu s ťahovou zložkou, vzniká korózna únava, ktorá nevyžaduje špecifické prostredie. Najčastejšou formou korózneho praskania

je praskanie v chloridoch. Je to interkryštalické napadnutie, ktoré sa vyskytuje u korózie-vzdorných oceliach vystavených pnutiam za prítomnosti kyslíku, chloridových iónov a zvýšenej teploty. Taktiež sem patrí aj praskanie vodíkovým skrehnutím, kedy dochádza k adsorpcii vodíka do štruktúry materiálu. Katódova redukcia vody za vzniku vodíka býva následne možným zdrojom krehnutia a následného praskania. Typická korózia praskaním býva problémom napríklad v ocelových konštrukciách, ako sú železničné trate, mosty, plynovody a ropovody. V prípade betónových konštrukcií je korózia ocelových výstuží problematická, pri jej nahromadení dôjde ku strate pevnosti betónu, dochádza k zvyšovaniu ťahového napätia a dochádza k praskaniu. Tento typ korózie je ťažko odhaliteľný včas a je ťažko predpovedateľný a jeho výsledkom sú praskliny, ktoré markantne zhoršujú vlastnosti danej látky a preto je tento typ korózie veľmi závažný. [31], [32], [34]

Erózna korózia vzniká v rýchloprúdiacom prostredí a príčinou je zvýšenie korózneho rýchlosti eróznym porušovaním pasivačnej alebo inej, ochrannej vrstvy. Vznikajú tak rôzne ryhy, kvapkové a podkovovité priehlbiny a vlnky v povrchu kovu, ktoré sa vyznačujú smerovým charakterom (Obrázok 21). [31], [32], [34]

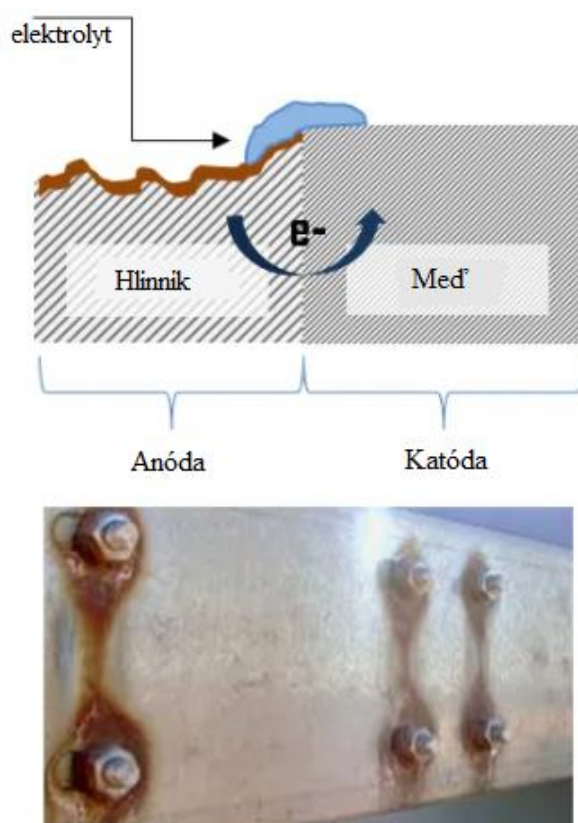


Obrázok 21: Kroky erózne korózie: a) Rýchloprúdiace prostredie pôsobí na povrch materiálu. b) Prostredie začína vytvárať priehlbinu. c) Vytvorenie priehlbiny. d) Prehlbovanie korózneho priehlbiny. Prevzaté z [54].

Do tejto kategórie spadajú aj rázové napadnutie a kavitačná korózia, ale často je do tejto skupiny priradovaná aj korózia trením, kedy dochádza ku koróznemu poškodeniu drsnosti kontaktných plôch pri záťaži alebo v prítomnosti opakovaného trecieho pohybu po povrchu. Erózna korózia sa vyskytuje najmä v potrubíach s prúdiacim médiom, ktoré obsahuje pevné častice alebo plyny s nehomogenitami a účinky prostredia sú závislé na geometrii korózneho systému. Býva najčastejšia v ropovodoch, plynovodoch, v odvetví

chemického spracovania, baníctva a hydraulických zariadeniach a extrakčnej metalurgie. [31], [32], [34]

Ku galvanickej korózii dochádza pri styku dvoch rôznych kovov alebo pri dotyku dvoch častí z rôznych druhov kovov. Ak sa rôzne kovy nachádzajú v elektrolyte (napríklad vlhkosť, dažďová voda), môže z menej ušľachtilého kovu (anódy) prúdiť elektrický náboj (tvorba galvanického článku) k ušľachtilejšiemu kovu (katóde) a je vyobrazený na Obrázku 22. [31], [32], [34]



Obrázok 22: Galvanická korózia. Prevzaté a preložené z [55].

Ušľachtilejší kov koroduje pomalšie, než by korodoval sám a naopak menej ušľachtilý koroduje rýchlejšie ako v prípade, kedy nie je s druhým vodivo spojený. Rýchlosť korózie závisí na veľkosti plochy styku, teplote a zložení elektrolytu. Tento typ korózie často zásadné nebezpečenstvo nepredstavuje, ale u ocelových a pozinkovaných skrutiek môže skracovať ich životný cyklus, taktiež rovnaký problém môže vzniknúť pri použití hliníkových nitov a tento typ korózie môže podnecovať aj vznik bodovej korózie u nerezovej oceli. Na druhú stranu je tento jav využívaný v praxi pri katodickej ochrane obetovanou anódou. [31], [32], [34]

1.9.2 Korózia a cold spray

Cold spray sa javí ako metóda nánosu hustých povlakov pre aplikácie, kde je odolnosť voči korózií potrebná. Korózna ochrana kovov a kovových povlakov sa zvyčajne deje na základe anodickej ochrany pasivačnou vrstvou, alebo katodickou ochranou obetovaním anódy. [1]

Anodická ochrana sa deje na základe pasivačnej vrstvy kovov, ktorá keď zlyhá, daný kovový materiál môže jednoducho začať korodovať. Hustota anodických ochranných povlakov je teda prvým kritériom na ochranu proti korózií. V prípade nánosu povlaku, ktorý je veľmi pórovitý a o malej hustote, do materiálu môže preniknúť z povrchu tekutina cez tieto póry a to môže spôsobiť až koróziu substrátu, na ktorom je nanosený povlak. Práve povlaky nanosené metódou cold spray pre rôzne materiály, ako meď, nikel, titán, ktoré nemajú žiadnu pórovitosť, alebo len minimálnu, sa javia ako vhodné pre aplikácie odolné voči korózií. [1]

Meď, ako je spomenuté v kapitole 1.8.2, má výborné protikorózne vlastnosti - proti vode, slanej vode, kyseline fosforečnej a iným neoxidačným kyselinám, ale aj všeobecne proti atmosférickej expozícii. Podľa štúdie od Koivuluota a kolektívu a Partovi-Nia a kolektívu sa pri nánose povlakov konvenčnými tepelnými metódami vlastnosti medi zhoršujú a stáva sa aj náchylnejšou na koróziu. Pri nánose povlaku vysokotlakovou studenou kinetickou depozíciou má nanosený medený povlak odolnosť voči korózií porovnateľnú so surovinovou práškovou meďou a aj pórovitosť je približne totožná, takmer žiadna. Pri nízkotlakovom cold sprayi v nanosenom povlaku póry vznikali, ale len minimálne. Hustota a pórovitosť povlaku sa vylepšila pridaním častíc Al_2O_3 do prášku sprejovaného materiálu medi pri nízkotlakovom nanášaní. [1], [35], [36]

Katodická ochrana obetovaním anódy využíva primárne nástreky hliníku, jeho zliatin a zinku ako obetovanú anódu. Výskumy od Karthikeyana a kolektívu dokázali, že nános vrstvy povlaku hliníku cold sprayom má lepšiu odolnosť voči korózií ako dokonca samotný surovinový práškový materiál hliníku, a teda je možnosť predĺženia životného cyklu materiálu. Ako je spomenuté v kapitole 1.7, v rámci aplikácií metódy cold spray, nánosy povlakov touto metódou sú vo veľkom využívané v leteckom priemysle. V tomto odvetví sa využívajú primárne materiály ako hliník a horčík a ich zliatiny, kvôli ich nízkej hmotnosti. Avšak zliatiny horčíka sú veľmi náchylné na bodové korózie. Tieto je však možné jednoducho eliminovať nánosom povlaku pomocou studenej kinetickej depozície ako dokazuje štúdia od Nooririnah a kolektívu. Nános povlakovej vrstvy hliníku cold sprayom, o hrúbke 0,35 mm, na horčíkový materiál bol v štúdií od Champagne a Helfritcha prevedený. Následne bola táto vzorka vystavená viacerým cyklom v soľnej komore (820 hodín) a na vzorke nebola detekovaná žiadna korózia, napriek tomu, že horčík je veľmi náchylný na galvanickú koróziu. V poslednej štúdií od DeForcea a kolektívu bol nános povlaku prevedený materiálom Al-5% Mg a po 1000-hodinovom vystavení soľnej komore (soľná hmla) sa nezistili žiadne známky skorodovanej časti

horčíku. Navyše, nanesený povlak mal minimálnu galvanickú reakciu spojenú s horčíkom, čo naznačuje galvanickú kompatibilitu tohto nánosu. [37], [38], [39], [40]

1.10 Akustická emisia

Akustická emisia je nedeštruktívna pasívna metóda, pri ktorej sa využíva fyzikálneho javu, kedy sa pozorujú akustické signály vysielané mechanicky alebo tepelne namáhaným telesom, a zároveň je to diagnostická metóda založená na tomto jave. Už v minulosti sa k orientačnému posudzovaniu zmien v kvalite telesa využívalo tzv. poklepanie po tomto telese (napríklad tehla, keramika, drevo, atď...) a na základe odozvy telesa na tento úder sme boli schopní detekovať prípadnú zmenu vlastnej frekvencie telesa, vďaka ktorej sme vedeli určiť skrytý problém v danom telese. Dnešné akustické metódy testovania už nie sú vyhodnocované subjektívne, ale sú založené na presných postupoch merania (čo sa týka vybudenia a detekcie signálu). [41]. [42], [43]

Akustická emisia využíva inkoherentne generované zvukové vlnenie, ktoré je budené prevažne stochastickým dynamickým procesom, ako je plastická deformácia, elektrický výboj, tepelný šum, alebo nepružný rozptyl žiarenia v skúmanom telese a jeho detekciou na jave postupného vlnenia, prípadne vlnových pulzoch, kedy sa zisťujú najmä fázové a grupové rýchlosti, koeficient absorpcie, oneskorenie signálu, prípadne frekvenčné spektrá. Akustická emisia môže byť kontaktná alebo bezkontaktná metóda. V prípade generácie a detekcie zvukovej vlny bezkontaktným spôsobom sa využívajú najmä rezonátory, v prípade kontaktného režimu sa využíva vhodná kvapalná látka (silikónový olej, gél, atď...). [41]. [42], [43]

Signály akustickej emisie sprevádzajú dynamické procesy v materiáli a prejavujú sa ako postupné elastické vlnenie. Zdrojom týchto vlnových balíkov je náhle uvoľňovanie energie v materiáli na základe deformácií, lomových, resp. fázových premien v materiáli, a tieto signály dávajú integrálne informácie o momentálnom dynamickom stave materiálu. Na základe tejto metódy sme schopní detekovať a monitorovať rôzne nehomogenity v materiáli, ako napríklad vznik a rozvoj trhlín v materiáli, zvary alebo defekty, stav porušenia materiálu, rozvoj a vznik korózie, delaminácie materiálu, ale taktiež je táto metóda využívaná na skúšky tesnosti a tlakové skúšky (pre zásobníky plynov, kotlov, atď...). Nevýhodou tejto metódy je to, že niektoré vybudené akustické pulzy môžu byť nízkej energie a tieto signály môžu zaniknúť v šumovom pozadí detektoru. [41]. [42], [43]

V štúdií od P. Dostála a kolektívu bola akustická emisia využitá na skúmanie korózných a únavových parametrov hliníkových zliatin a vzniku korózných trhlín pri cyklickom zaťažení v soľnej komore počas 21 dní. Korózna degradácia bola pomocou akustickej emisie vizualizovaná a študovaná v reálnom čase a výsledky tohto výskumu poukazovali na vzniknutie bodovej a medzikryštalickej korózie v zliatinách hliníka, ktoré viedli k vzniku trhlín v materiáli. Tieto mikrotrhliny vedú k zhoršovaniu vlastností materiálov a môžu dokonca viesť až k úplnému zničeniu materiálu a znehodnoteniu, kedy

sa daný materiál môže zlomiť. Vďaka využitiu tejto metódy v reálnom čase sa teda dá predpovedať správanie sa materiálu v koróznom prostredí (vo vzťahu k reálnym podmienkam), je možné predchádzať koróznej degradácii daného materiálu, a teda zvýšiť jeho životný cyklus. Tento fakt pomáha zvyšovať bezpečnosť strojov a procesov, kde sú využívané tieto materiály a vďaka tejto metóde je možné predísť nehodám a haváriám.

[44]

2. PRAKTICKÁ ČASŤ

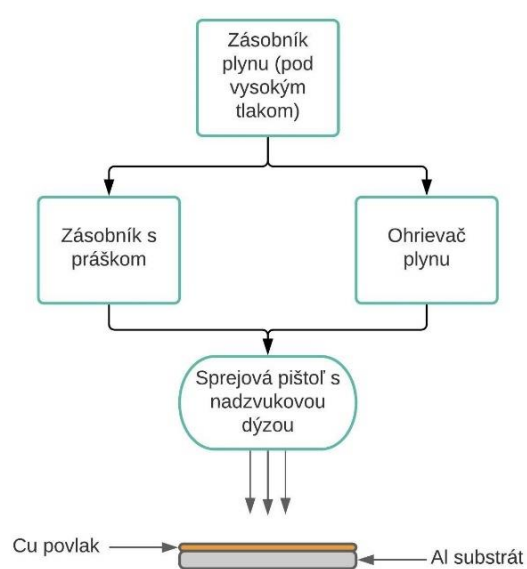
V rámci Ústavu elektrotechnológie na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií na Vysokom učení technickom v Brne, sme previedli pilotný experimentálny výskum, v ktorom sme sledovali a analyzovali vplyv degradácie materiálov často využívaných v elektrotechnike (hliník a meď) vystavených agresívnemu koróznemu prostrediu pre rôzne doby expozície. Ako prelomová technológia, v rámci nánosov vodivých povlakov, sa javí metóda studenej kinetickej depozície – cold spray. Preto je v tejto časti popísaná výroba vzoriek, kde bola na hliníkový substrát nanosená vrstva medi pomocou metódy cold spray. Následne sme vzorky delili, aby mohli byť ďalej vystavené koróznemu prostrediu v soľnej komore, pre rôzne doby expozície (100, 200 a 300 hodín). Vplyv korózie na tieto vzorky sme zanalyzovali pomocou metódy akustickej emisie spolu s metalografiou, ktoré nám poskytli informácie o daných degradačných procesoch, ktoré prebiehali v nami vytvorených vzorkách.

2.1 Výroba vzoriek

Ako prvý krok praktickej časti bolo potrebné vyrobiť vzorky s nánosom povlaku pomocou metódy studenej kinetickej depozície - cold sprayu. Tieto vzorky sme vyhotovili v spolupráci s Ústavom materiálových vied a inžinierstva na Vysokom učení technickom v Brne, kde sa prístroj cold sprayu nachádza. Ako materiál substrátu, podklad, bola použitá doštička z hliníku o rozmere 120 x 100 mm (šírka x výška) a hrúbke v priemere 3 mm. Následne sme deponovali vrstvu medi pomocou metódy cold spray na tento substrát. Použitý prístroj cold sprayu je od firmy Impact Innovations GmbH, konkrétne sa jedná o prístroj Impact Cold Spray System 5/11 (uvedený na Obrázku 23). Jedná sa o vysokotlakové zariadenie, ktorého schéma je vyobrazená na Obrázku 24. Tento prístroj pracuje s maximálnou operačnou teplotou v ohrievači plynu až 1100 °C, maximálny operačný tlak tohto zariadenia je 5 MPa a ohrievací výkon dosahuje až 40kW.



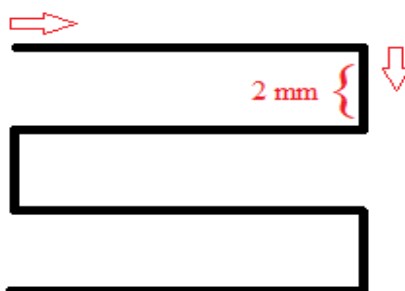
Obrázok 23: Znáozornenie prístroju Impact Cold Spray System 5/11 (hore) a jeho ilustračné rozloženie na pracovisku (dole). Prevzaté z [45].



Obrázok 24: Schematické znázornenie procesu cold spray. Vlastná tvorba.

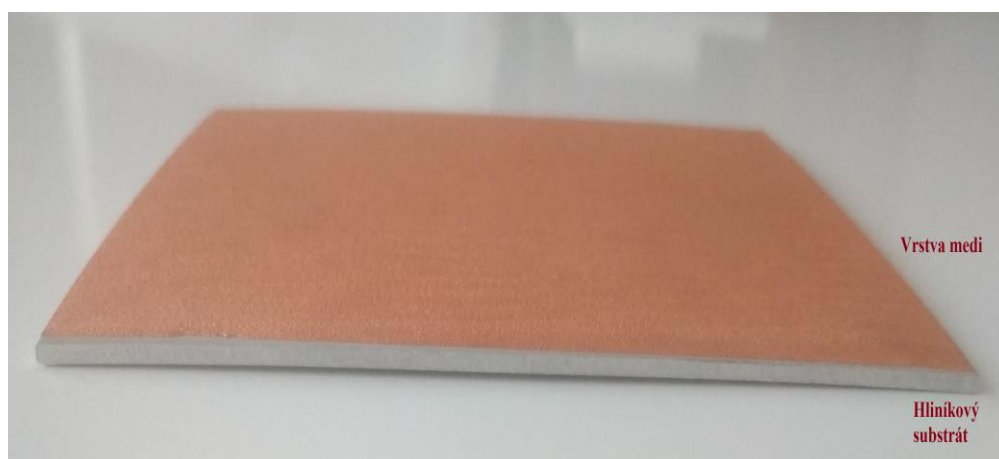
Prášok zvolený pre nános povlaku na substrát hliníku je od firmy Safina a.s. a jedná sa o 99,9 % med' šarže Cu5760517 a Cu3530916 (zmes dvoch identických práškov), o veľkosti práškových častíc v rozmedzí 38 - 75 μm . Ako urýchľovací plyn sa zvolil dusík, ktorý je komerčne častejšie používaný najmä kvôli svojej cene vzhľadom k héliu. V ohrievači plynu tento plyn dosahoval teploty až 450 °C a v systéme pracoval pod tlakom 2,5 MPa. Častice prášku urýchľované týmto plynom dosahovali rýchlostí približne cez 350 m/s, čo vedie k plastickej deformácii týchto častíc na povrchu substrátu a ich výbornému previazaniu s rozhraním substrátu, pretože kritická rýchlosť medi o obsahu kyslíku 0,01 % celkovej hmotnosti je asi 327 m/s (záleží aj od veľkosti častice). Odhadovaná efektivita depozície je teda veľmi vysoká, a to aj kvôli faktu, že uhol dopadu častíc bol blízky 80 °. Takto nanosená vrstva medeného povlaku metódou cold spray má hrúbku v priemere 0,5 mm. [45], [46]

Ako nadzvuková dýza v tomto prístroji bola použitá dýza typu OUT1, ktorá je univerzálna pre všetky typy práškov a je kompatibilná s týmto daným typom cold sprayu. Dýza pracovala v 30 mm vzdialenosti od substrátu hliníku s rýchlosťou posuvu dýzy 450 mm/s a nános prášku touto dýzou bol podľa „schodíkovitého“ vzoru uvedeného na Obrázku 25, kde výška jedného „schodíku“ a teda jedného riadku vrstvy je 2 mm.



Obrázok 25: Schematické znázornenie posuvu dýzy OUT1, červené šípky značia smer aplikácie prášku. Vlastná tvorba.

Takto vznikla vzorka, ktorá je vyobrazená na Obrázku 26, s deponovanou vrstvou medi na substráte hliníku. Táto vrstva mala mierne „vlnkovitý“ reliéf, za čo mohla príliš vysoká rýchlosť a vzdialenosť pohybu sprejovacej dýzy. Ďalej nasledovalo delenie tejto vzorky popísané v ďalšej kapitole 2.2.



Obrázok 26: Vizualizácia vzniknutej vzorky nánosu medi na hliníkovom substráte. Pohľad zvrchu (hore) a pohľad spredu (dole). Vlastná tvorba.

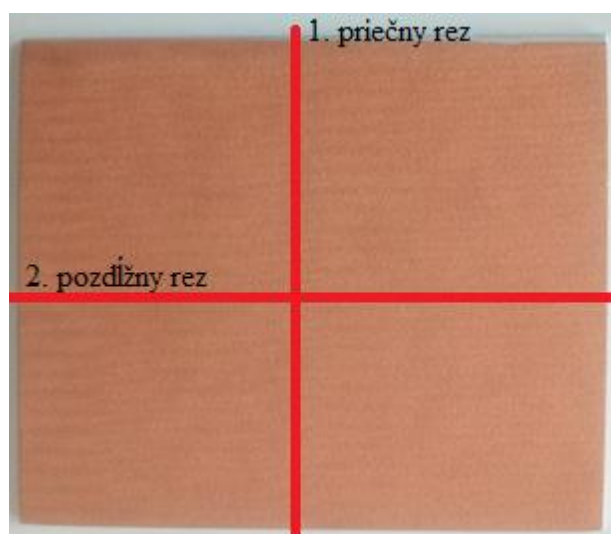
2.2 Delenie vzorky

Z dôvodu ďalších experimentov bolo potrebné vzorku rozdeliť na 4 menšie vzorky. Keďže daná vzorka bola rozmerov 120 x 100 mm (šírka x výška), rozhodli sme sa vzorky rozdeliť na 4 menšie, každá o rozmere 50 x 50 mm. Delenie prebehlo taktiež na Ústave materiálových vied a inžinierstva na Vysokom učení technickom v Brne. Na delenie vzorky bol použitý prístroj LECO MSX250A2. Jedná sa o deliaci prístroj ideálny pre získavanie stredne veľkých profilov, ktorý je vyobrazený na Obrázku 27.



Obrázok 27: Prístroj LECO MSX250 série A. Prevzaté z [47].

Rýchlosť delenia vzorky bola 0,5 mm/s, kedy dĺžky prvého priečneho a druhého pozdĺžneho rezu boli 105 mm (100 mm je dĺžka vzorky a 5 mm je rezerva pre systém rezania). Vizualizácie je na Obrázku 28.



Obrázok 28: Vizualizácia rezov vzorky. Vlastná tvorba.

Rezný kotúč použitý na delenie vzorky bol od firmy Struers GmbH typu 54A25, ktorý je ideálny na rez tvrdými, železnými kovmi. Jedná sa o kotúč z karbidu kremíku o rozmeroch 250 x 1,5 x 32 mm (priemer kotúča x hrúbka kotúča x priemer upínacieho prstenca v strede kotúča) vyobrazený na Obrázku 29. Tento kotúč má podľa Vickersovej skúšky tvrdosť 450 - 600 HV a pri rezoch týmto kotúčom cez našu vzorku nevzniká tepelne ovplyvnená oblasť a teda nedochádza k degradácii materiálu pri rezaní.



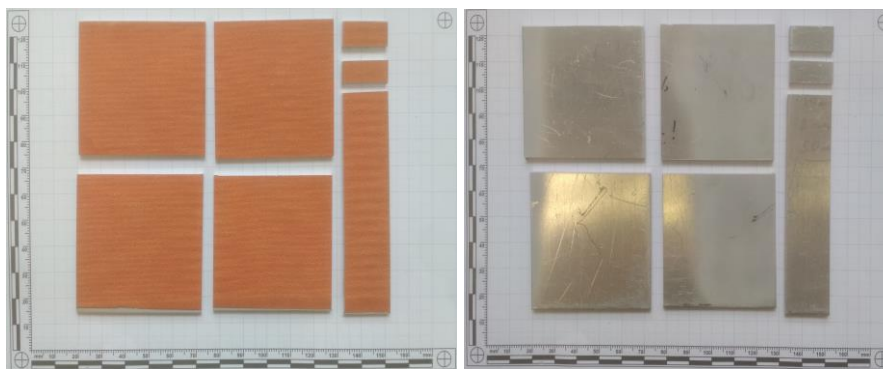
Obrázok 29: Rezný kotúč Struers 54A25. Prevzaté z [48].

Delenie vzorky prebehlo postupne, 1. bol prevedený priečny rez a následne pozdĺžny rez, vizualizácia procesu delenia vzorky je na Obrázku 30.



Obrázok 30: Vizualizácia deliaceho procesu. Vľavo fotka po umiestnení vzorky do prístroja, pred delením. Vpravo fotka počas delenia. Vlastná tvorba.

Týmito rezmi sme získali 4 vzorky o rozmeroch 50 x 50 mm (Obrázok 31), ktoré sme neskôr označili číslami 1, 2, 3 a 4 a s ktorými sme v experimentálnej časti pracovali ďalej. Taktiež nám ostali menšie pásiky po výreze, ktoré boli využité pre iné experimentálne účely.



Obrázok 31: Rozdelené vzorky z pohľadu vrstvy Cu nanesej cold sprayom (vpravo) a z pohľadu hliníkového podkladu (vľavo). Vlastná tvorba.

2.3 Korózne testy

Na vytvorených vzorkách sme testovali korózne napadnutie v soľnej komore s rôznymi dobami depozície. Korózne testy boli prevedené v degradačnej komore NaCl od firmy Liebisch typu S 1000 M-TR (uvedené na Obrázku 32).



Obrázok 32: Soľná komora S 1000 M-TR. Prevzaté z [49].

Soľná komora sa nachádza na Mendelovej univerzite v Brne na Ústave techniky a automobilovej dopravy. Korózne testy prebehli v súlade s vyhláškou ČSN ISO 9227. Na dané testy sme použili vzorky označené číslami 1, 3 a 4. Vzorka 1 bola vystavená koróznemu prostrediu v tejto komore po dobu 100 hodín, vzorka 3 po dobu 200 hodín a vzorka 4 po dobu 300 hodín. Ku zrýchleným koróznym testom bolo použité korózne prostredie podobné soľnej hmle (atmosféra chloridu NaCl) o koncentrácií 50 ± 5 g/l destilovanej vody. Hustota roztoku pri tejto koncentrácií a teplote 25°C je $1,0225$ až $1,0400$ g/cm³. Korózne testy prebiehali pri teplote 35°C . Obecné sa tento typ korózneho testu používa pre kovy a ich zliatiny, kovové povlaky, alebo organické povlaky na kovových podkladoch. Všetky tri vzorky boli do komory umiestnené naraz, spolu so snímačmi pre akustickú emisiu (ďalej bude rozobraté v kapitole 2.4) a každých 100 hodín

došlo k pozastaveniu skúšky z dôvodu vytiahnutia danej testovacej vzorky. Umiestnenie týchto vzoriek je zobrazené na Obrázku 33.



Obrázok 33: Umiestnenie testovaných vzoriek v komore s pripevnenými snímačmi pre akustickú emisiu. Vlastná tvorba.

Po korózných testoch bolo už vizuálnou observáciou zrejmé a viditeľné rozsiahle povrchové korózne napadnutie, ktoré sa zväčšovalo s narastajúcou dobou expozície tomuto koróznemu prostrediu. Na Obrázku 34 vidieť vzorku 1 pred zahájením korózných testov a následne po 100 hodín v korózne komore. Na Obrázkoch 35 a 36 sú následne vzorky 3 a 4 po vystavení koróznemu prostrediu po dobu 200 a 300 hodín. Na Obrázku 37 sú pre porovnanie všetky 3 vzorky po vystavení koróznemu prostrediu, spolu so vzorkou 2, ktorá je považovaná za etalónovú.



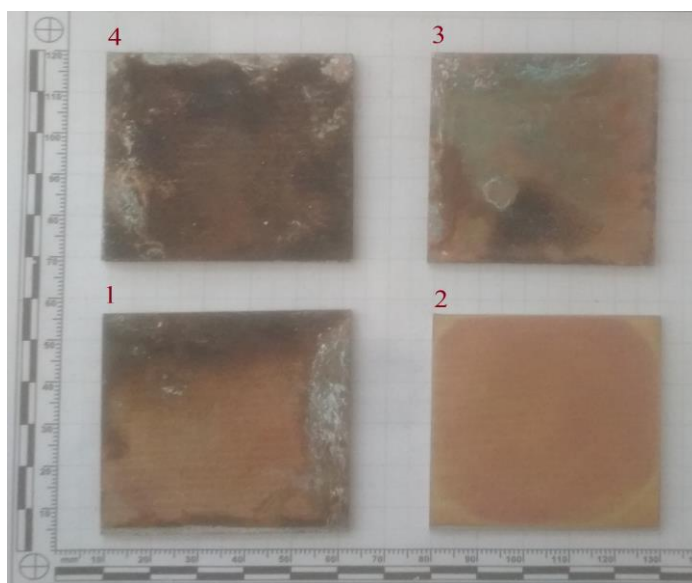
Obrázok 34: Vzorka 1 po umiestnení do soľnej komory pred koróznym testom (hore) a po koróznom zaťažení po dobu 100 hodín (dole). Vlastná tvorba.



Obrázok 35: Vzorka 3 po umiestnení do soľnej komory a po koróznom zaťažení po dobu 200 hodín. Vlastná tvorba.



Obrázok 36: Vzorka 4 po umiestnení do soľnej komory a po koróznom zaťažení po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.



Obrázok 37: Rozložené vzorky 4, 3 a 1 po korózných testoch. Vzorka 2 je etalónová, pre porovnanie. Vlastná tvorba.

2.4 Analýza korózneho napadnutia pomocou akustickej emisie

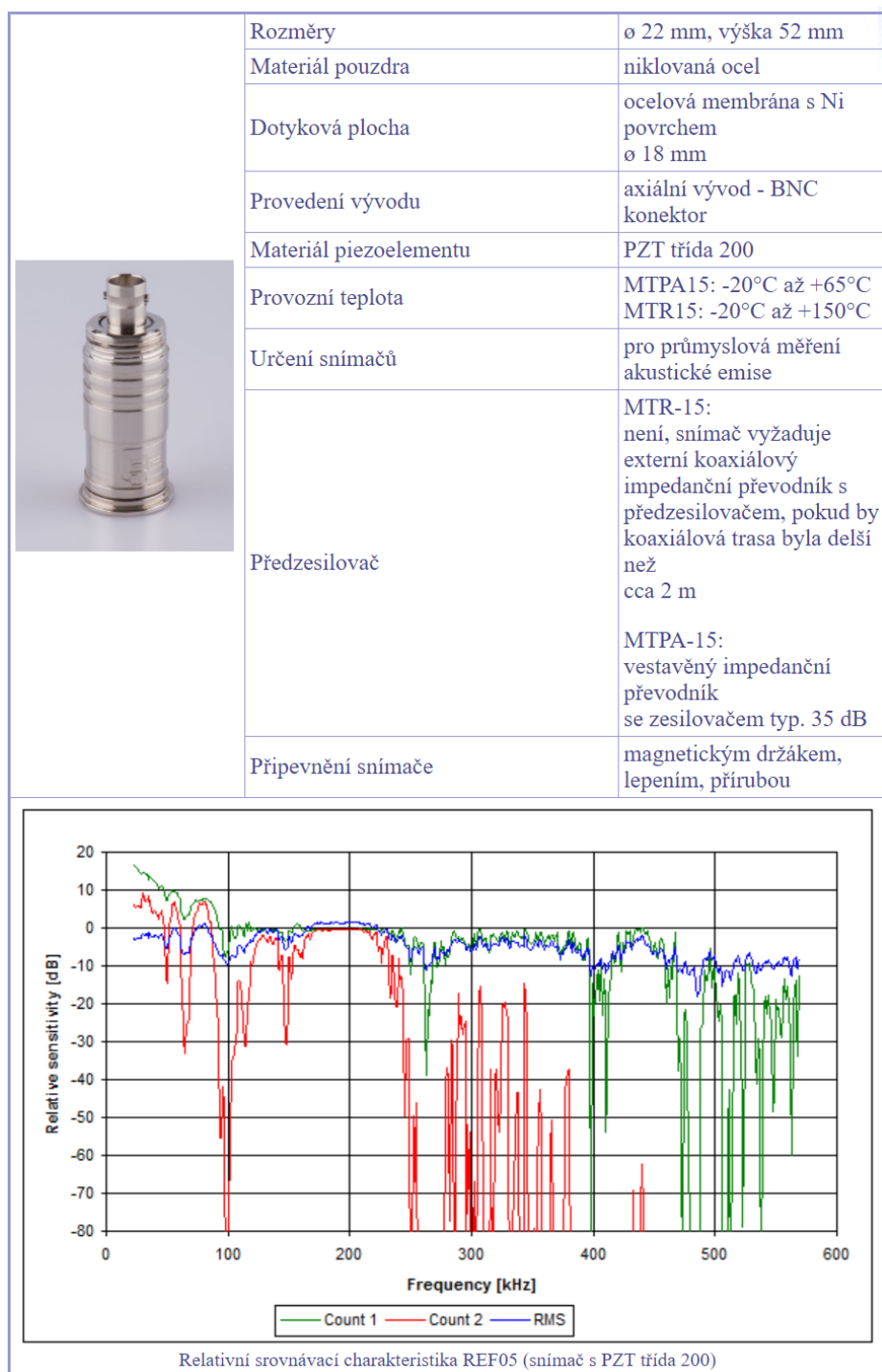
Pre analýzu nami zhotovených vzoriek vystavených zrýchleným koróznym podmienkam bola použitá diagnostická metóda akustickej emisie (v skratke ďalej len AE). Cieľom tejto metódy bolo sledovanie a následný rozbor degradačného pôsobenia korózie na nánose vrstvy medi cold sprayom na hliníkovom podklade. Pre meranie AE boli použité piezoelektrické snímače MTR-15, ktorých parametre sú na Obrázku 38.

Súprava použitého systému AE sa skladala:

- 3x piezoelektrický snímač
- 3x predzosilňovač 35 dB
- Predlžovacia kabeláž snímačov
- 6 kanálový Diagnostický systém DAKEL Xedo
- Notebook (prepojenie so zariadením Xedo káblom typu LAN)

Univerzálny merací a diagnostický prístroj DAKEL XEDO od firmy ZD Rpety-Dakel má široké využitie pri meraniach fyzikálnych veličín. K tomuto prístroju je možné pripojiť až niekoľko desiatok meracích modulov cez počítač a tak centrálne monitorovať stavy meraných vzoriek a je ideálny pre spracovanie dát pri meraní AE. Po pripojení piezoelektrického snímača AE sme schopní merať základné parametre ako Counts. Hodnota Count je vyjadrenie počtu detekovaných signálov (prekmitov), ktoré prekročili určený detekčný prah počas analýzy korózneho napadnutia. Týmto prístrojom je možné spracovanie emisných udalostí s možnosťou ich lokalizácie a priame digitálne vzorkovanie emisných signálov. [50], [51]

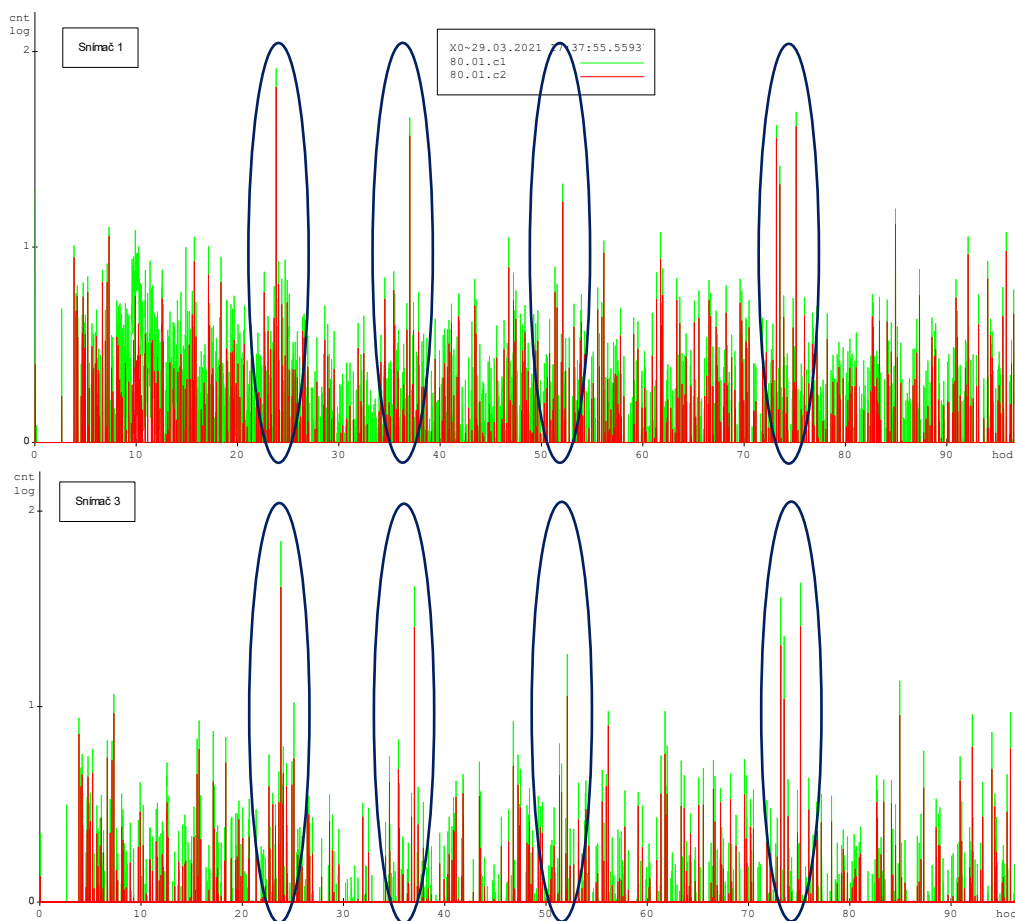
Piezoelektrické snímače MTR-15 sú často využívané snímače pre priemyslové použitie, ktoré majú odolné prevedenie a sú vhodné do soľných komôr aj pre dlhšie cykly korózneho zaťaženia. V tomto prípade boli montované pomocou príruby na pevne inštalovaný vlnovod, predzosilňovač s prepínačom nie je vstavaný, ale samostatne inštalovaný a slúži zároveň ako snímač a aj budič akustických vln. Tieto snímače boli ku skúšobným vzorkám prilepené pomocou špecifického gélového lepidla a umiestnené v soľnej komore podľa Obrázka 33 v predošlej kapitole. [52]



Obrázok 38: Parametre snímača MTR-15. Graf (obrázok dole), vyjadruje základné parametre snímača Count a RMS v porovnávacej charakteristike Prevzaté z [52].

Dáta z 3 piezoelektrických snímačov MTR-15 boli vyhodnotené. Keďže všetky vzorky obsahovali rovnaké materiály (hliníkový substrát s nanosom povlaku medi metódou cold spray o približne totožnej hrúbke), záznamy AE vykazovali takmer zhodné

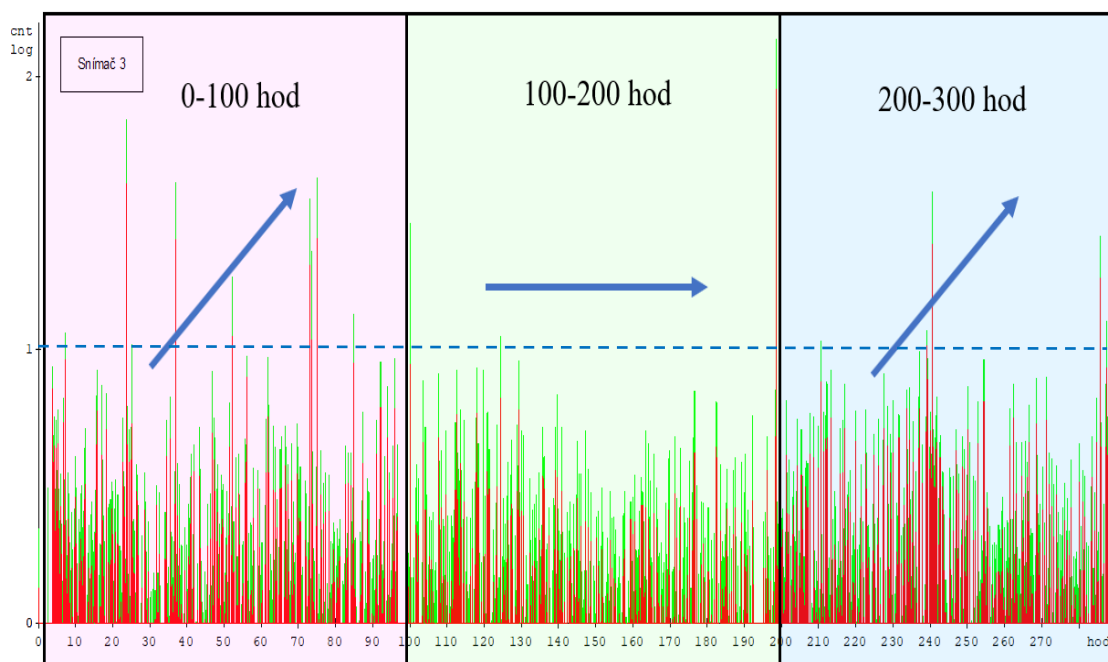
signály pre všetky vzorky v časových intervaloch a preto sú v tejto práci prezentované dáta zo snímača číslo 3, ktorý bol umiestnený na vzorke 4. Táto vzorka bola najdlhšie vystavená zrýchlenému koróznemu prostrediu, a to po dobu 300 hodín. Na Obrázku 39 je graficky znázornený rovnaký počet významných prekmitov Count 1 a Count 2, ktoré sú aj vyznačené, medzi snímačom 1 (vzorka 1 - 100 hodín) a snímačom 3 (vzorka 4 - 300 hodín). Táto zhoda nám taktiež potvrdzuje správne nastavenie a aplikáciu AE.



Obrázok 39: Porovnanie výsledných grafov zo snímačov 1 a 3 s vyznačenými dôležitými prekmitmi. Vlastná tvorba.

Na Obrázku 40 je graficky znázornené rozdelenie grafu na 3 oblasti podľa doby vystavenia koróznym podmienkam. V oblasti 0 - 100 hodín je možné pozorovať rýchly nástup galvanickej korózie, pretože základný hliníkový materiál tvorí s povrchovou vrstvou medi galvanický článok. Pozorovanie je založené na počte prekmitov cez dve nastavené prahové úrovne označené ako Count 1 (zelená krivka pre materiál medi) a Count 2 (červená krivka pre materiál hliníku). Početnosť a veľkosť prekmitov cez nastavené prahové úrovne reprezentujú postup korózneho napadnutia celou skúšobnou vzorkou. Základný hliníkový materiál a medená povrchová vrstva majú rôzne korózne

potenciály a vystavenie týchto skúšobných vzoriek účinkom koróznej komory (teplota, vlhkosť, solanka) má za následok galvanickú koróziu. Súčasne na medenom povrchu dochádza k vzniku prvotných kavitácií v podobe bodovej korózie. Tento jav je graficky znázornený prekročením hodnoty 1 (počet prekmitov - Counts) vyjadrenej na ose Y logaritmickou radou a je v grafe vyznačená čiarkovanie. Ďalej je možné sledovať začínajúcu pasiváciu medeného povlaku, ktorá je vyjadrená početnosťou prekmitov cez nastavené prahové úrovne. Monitorovaná oblasť 100 - 200 hodín je akusticky menej výrazná. Korózna aktivita je vo fáze útlmu v porovnaní s prvou oblasťou (0 - 100 hodín). V oblasti 200 - 300 hodín môžeme pozorovať opätovne zvýšenú akustickú aktivitu. V tejto fáze už dochádza k ďalšiemu rastu bodovej korózie.



Obrázok 40: Graf reprezentujúci priebeh korózneho napadnutia skúšobnej vzorky 4 po dobu 300 hodín. Šípky reprezentujú zvýšenie, prípadnú stagnáciu korózne degradácie. Vlastná tvorba.

Pozorovanie korózne degradácie je možné pomocou sledovania prekmitov cez predom nastavené prahové úrovne. Aby bolo možné jednotlivé korózne deje priradiť k nameraným akustickým signálom, je potrebné spraviť metalografickú analýzu, ktorej sa venujeme v nasledujúcej kapitole 2.5.

2.5 Analýza korózneho napadnutia pomocou metalografického rozboru

Cieľom metalografického rozboru bolo posúdenie šírenia sa korózie vo vyrobených vzorkách pre rôzne doby depozície v soľnej komore (100, 200 a 300 hodín). Na základe

tohto experimentu sme sledovali a posudzovali korózne trhliny v troch oblastiach, ktoré sú vizualizované na Obrázku 41 - vo vrstve medi (nanesenej cold sprayom), na rozhraní medzi touto vrstvou a podkladom hliníku a tiež samotný hliníkový podklad.



Obrázok 41: Vizualizácia záujmovej oblasti metalografického rozboru vytvorenej vzorky. Vlastná tvorba.

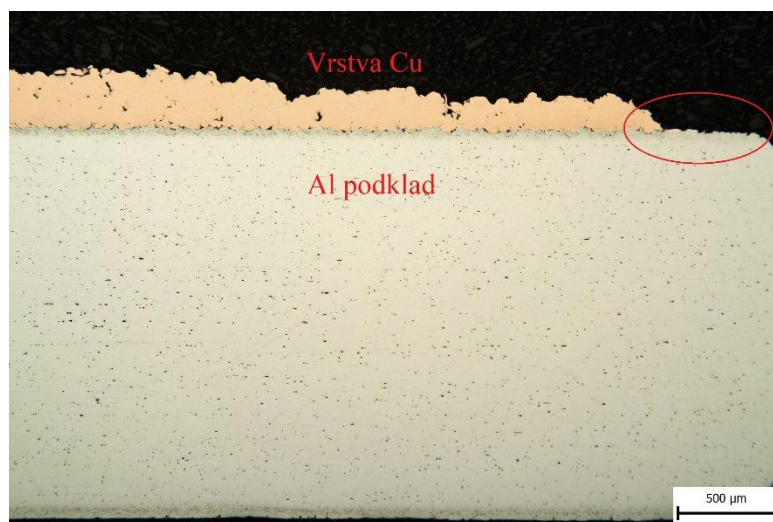
Zo všetkých 4 vzoriek boli pre metalografický rozbor vyrezané dva približne 8 milimetrové pásiky materiálu z okrajov vzoriek (prvý rez teda 8 mm od okraju, druhý 16 mm od okraju vzorku). Počas rezania vzoriek došlo k delaminácií v rozhraní Al-Cu u vzorky 3, ktorá bola vystavená koróznemu prostrediu v soľnej komore po dobu 200 hodín. Taktiež pred týmto experimentom došlo k rovnakej delaminácii u vzorky 4 (v rámci iného experimentu s touto vzorkou), ktorá je vyobrazená na Obrázku 42. Delaminované vzorky boli zlepené a po zalisovaní do plastickej hmoty boli vzorky štandardne vybrúsené a vyleštené.



Obrázok 42: Delaminácia vzorky 4 po koróznom zaťažení po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.

K tomuto experimentu sme na pozorovanie využili metalografický mikroskop Neophot 32 od firmy Carl Zeiss AG a k fotodokumentácii bol použitý fotoaparát Canon EOS 400D. Počas metalografického rozboru boli zistené rôzne formy korózneho napadnutia vzoriek a ich rozmery (napríklad trhlín) boli merané počítačim modulom pri 100-násobnom zväčšení, výsledky meraní boli štatisticky spracované a porovnané pomocou softvéru SW STADAT, ktorý automaticky vypočítal štatistické parametre F-testom pre rozptyl a T-testom pre stredné hodnoty.

Mikroštruktúra nástreku je v menšom zväčšení zdokumentovaná na Obrázku 43 pre etalónovú (referenčnú) vzorku číslo 2, pre vytvorenie predstavy o členitosti povrchu nános vrstvy medi cold sprayom.



Obrázok 43: Mikroštruktúra nánosu Cu vrstvy cold sprayom na Al substráte. Priblíženie 50x. Vlastná tvorba.

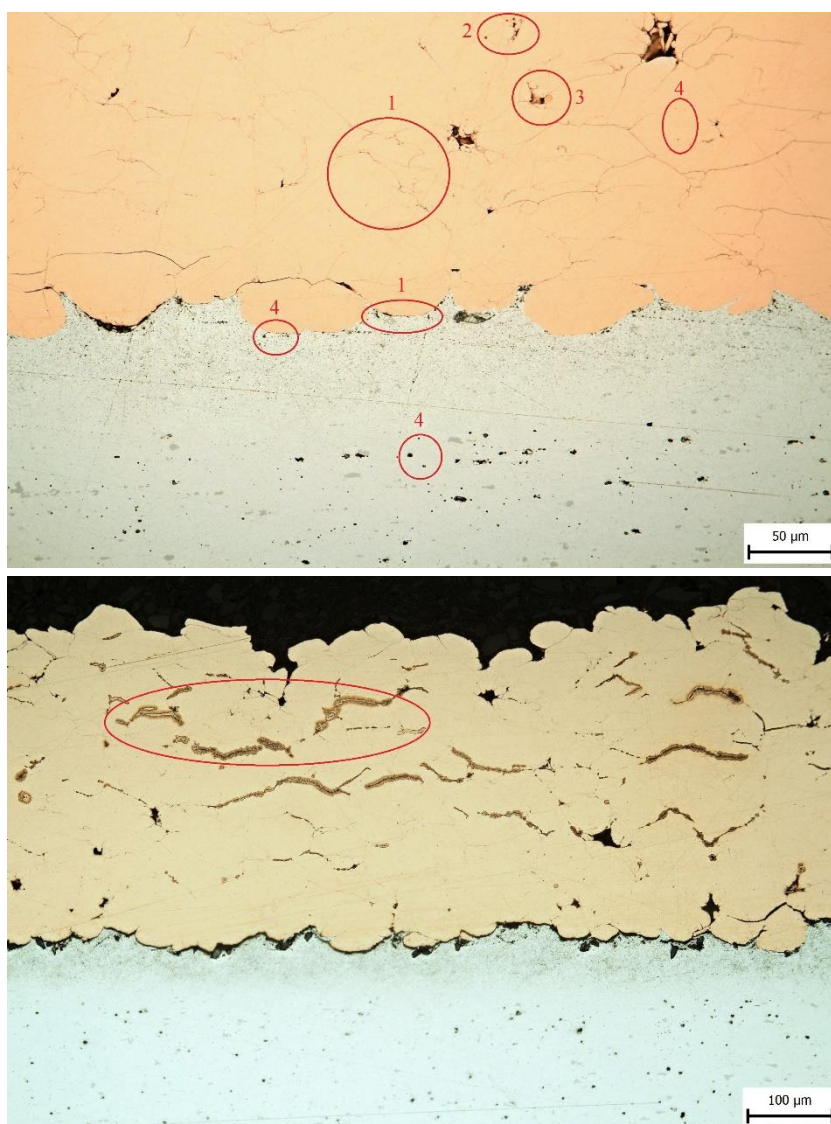
Na tomto obrázku vidieť, že nános vrstvy nie je úplne rovnomerný, za čo môže aj rozdielna veľkosť častíc prášku v rozmedzí 38 - 75 μm . Na pravej strane obrázku je vyznačená plocha rozhrania Al-Cu, približne 500 μm od okraju hliníkového substrátu, kde nedošlo k nánosu Cu vrstvy cold sprayom, a tak hliníkový podklad nie je pokrytý touto vrstvou na celej ploche.

Taktiež u vzoriek došlo k premiešaniu oboch kovov na rozhraní (prechode) Al-Cu o veľkosti približne 50 μm v spojitosti s difúziou Cu, alebo to mohlo byť jednoducho spôsobené nerovnomernosťou povrchu Al substrátu. Tento jav je vyobrazený na Obrázku 44 pre etalónovú vzorku.



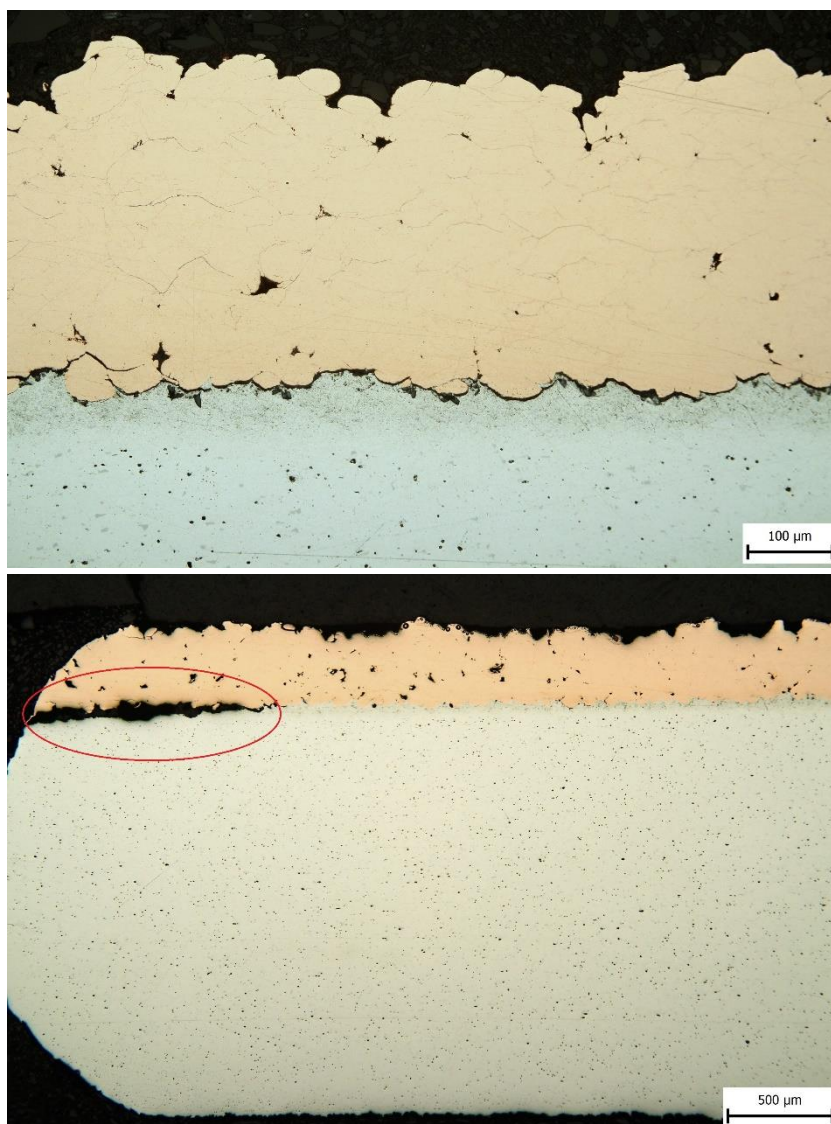
Obrázok 44: Premiešanie kovov Al a Cu na ich rozhraní. Priblíženie 200x. Vlastná tvorba.

V základnom stave (bez korózie) je možné sledovať na Obrázku 45, vo vlastnom nástreku Cu vrstvy, výskyt oxidických obálok v tvare akejsi „siet'oviny“ (označené číslom 1), ktoré sa tvoria na hranici zŕn jednotlivých častíc nástreku a medzi týmito časticami. Taktiež sa v tomto nástreku vyskytujú póry a mikrostiahnutia nepravidelných tvarov (označené číslami 2 a 3), ktoré sa tvoria na spojoch týchto zŕn. Tieto póry a mikrostiahnutia boli potvrdené aj presakovaním leštiacej kvapaliny po niekoľkodennom odložení vzoriek v exikátore. V nástreku sa objavujú aj tenké, krátke oxidické vrstvičky a jednotlivé oxidické útvary (označené číslom 4). Všetky tieto útvary môžu byť miesto vzniku a šírenia korózie. Na rozhraní medzi Al substrátom a Cu vrstvou je vidieť miestami sa vyskytujúce oxidické vrstvičky a oxidické útvary, prípadne svetelnou mikroskopiou rozlíšiteľné oxidické obálky. Na hliníkovom substráte vidieť tiež primárne tieto oxidické útvary a vrstvičky.



Obrázok 45: Analýza etalónovej vzorky 2 (hore) a presakovanie leštiacej kvapaliny cez póry a mikrostiahnutia vo vzorke 1 (dole). Priblíženie 400x (hore) a 200x (dole). Vlastná tvorba.

Po 100-hodinovej expozícii vzoriek v koróznej komore vyzerá stav nástreku na prvý pohľad podobne ako v pôvodnom stave, avšak narastá počet miest s výskytom hrubších oxidických obálok na rozhraní Al-Cu (Obrázok 46).



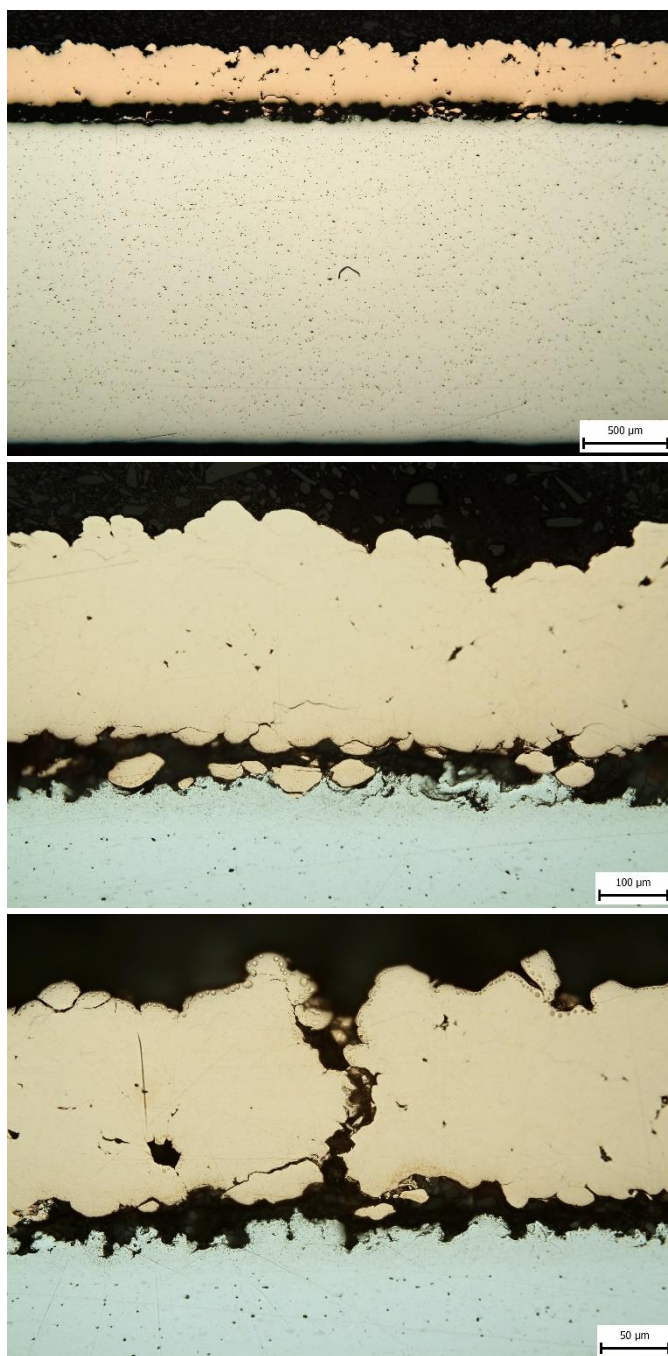
Obrázok 46: Stav nástreku pre vzorku 2 po 100 hodinách v koróznej komore. Hore fotka približne 8 mm od okraju vzorky s vyznačením prepojenia miest so vznikom oxidických obálok. Dole fotka s okrajom vzorky s vyznačenou delamináciou. Priblíženie 200x (hore) a 50x (dole). Vlastná tvorba.

V reze bližšom k okraju vzorky (približne 8 mm) je na Obrázku 46 (hore) vidieť oblasti, kde sú tieto miesta s oxidickými obálkami už súvisle prepojené a priamo na okraji vzorky je zrejme rozvrstvenie vedúce k delaminácii na rozhraní Al-Cu (Obrázok 46 - spodný obrázok). To bolo pravdepodobne spôsobené tým, že pri delení vzorky sa oslabili hrany vzorky a korózia mala vyššiu tendenciu vznikať na tomto mieste. Podľa Obrázku 47 je vidieť, že korózia prednostne rozpúšťa povrchovú vrstvu Al ovplyvnenú Cu nástrekom.



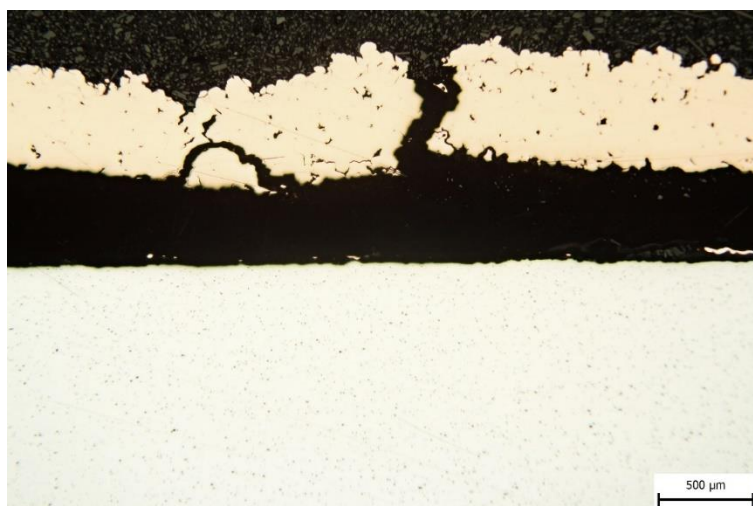
Obrázok 47: Korózne napadnutie rozhrania Al-Cu u vzorky 1. Priblíženie 400x.
Vlastná tvorba.

Po expozícii vzoriek po dobu 200 hodín v koróznej komore došlo k úplnej delaminácii nástreku, v nástreku sa ojedinele začala formovať bodová a interkryštalická korózia, ktorá sa rozrástla do trhlín orientovaných kolmo na rozhranie (Obrázok 48). Častým javom v tejto vzorke je však bodová a interkryštalická korózia, ktorá postúpila do formy trhlín „rovnobežných“ s rozhraním Al-Cu (Obrázok 48).



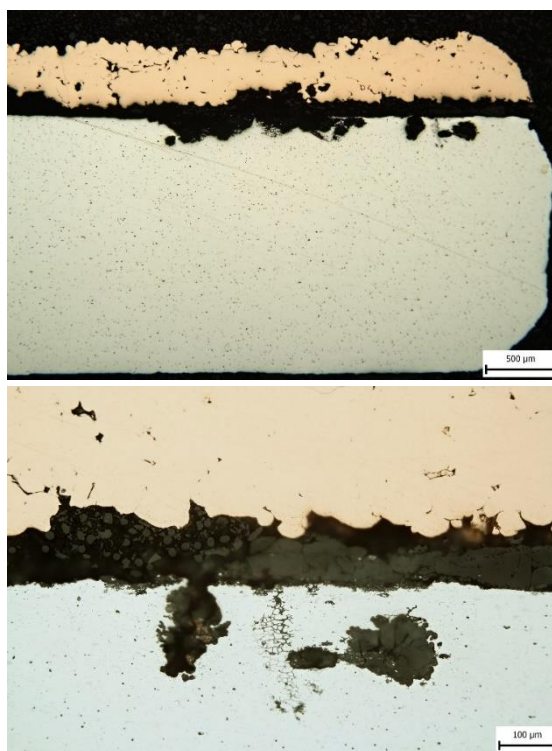
Obrázok 48: Úplná delaminácia vzorky 3 (hore) s „rovnobežnými“ trhlinami s rozhraním Al-Cu (v strede) a s kolmou trhlinou (dole). Priblíženie 50x (hore), 200x (v strede), 400x (dole). Vlastná tvorba.

Po vystavení vzorky 4 po dobu 300 hodín v soľnej komore rastie u tejto vzorky početnosť priečných aj pozdĺžnych trhlín (Obrázok 49).



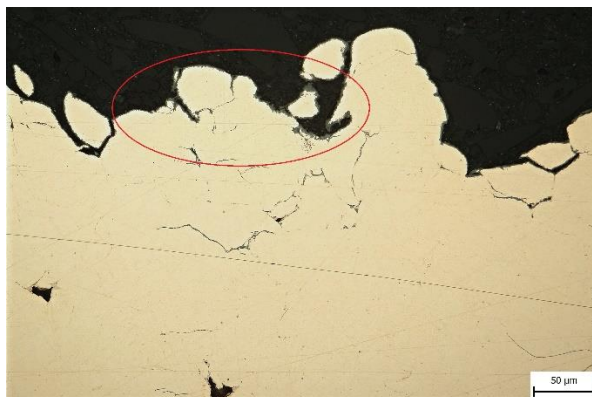
Obrázok 49: Korózne napadnutie rozhrania Al-Cu u vzorky 2. Priblíženie 50x.
Vlastná tvorba.

V niektorých miestach došlo k úplnému odkorodovaniu veľkej plochy (resp. objemu) Cu nástreku na okraji a k delaminácií a taktiež došlo k plošnému korodovaniu Al substrátu (Obrázok 50).



Obrázok 50: Úplné odkorodovanie v rozhraní Al-Cu, ale aj v Cu nástreku a Al substráte. Priblíženie 50x (hore), 200x (dole). Vlastná tvorba.

Na vonkajšom povrchu Cu nástreku vznikla tenká vrstva oxidov medi, v jednotkách μm , podobne ako na rozhraní medzi jednotlivými vrstvami (Obrázok 51).



Obrázok 51: Tvorba oxidov medi na vzorke 3. Priblíženie 400x. Vlastná tvorba.

Viac fotografií z metalografického rozboru, ktoré nám pomohli spracovať túto kapitolu 2.5 nájdeme v Prílohe A.

2.5.1 Meranie vybraných parametrov korózneho napadnutia

V tejto časti sme zmerali nami vybrané parametre korózneho napadnutia, vďaka ktorým sme schopní jednoduchšie vyhodnotiť stav korózneho napadnutia pre dané vzorky. Súhrn výskytu problematických miest je v Tabuľke 3.

Tabuľka 3: Výskyt problematických miest v hodnotených vzorkách. Vlastná tvorba.

Označenie vzorky	Pozdĺžne trhliny v Cu nástreku	Pričné trhliny v Cu nástreku	Rozvrstvenie	Plošná korózia	
				Cu nástreok	Al podložka
Vzorka 2 – etalónová	Áno*	Nie	Nie	Nie	Nie
Vzorka 1 – 100 hodín korózie	Áno*	Nie	Áno	Nie	Nie
Vzorka 3 – 200 hodín korózie	Áno	Áno	Áno	Nie	Áno
Vzorka 4 – 300 hodín korózie	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno

*U vzoriek 2 a 1 sa jednalo skôr o dĺžku miest s relatívne hrubšími oxidmi na rozhraní Al-Cu.

Výsledky merania korózneho napadnutia, z ktorého je zrejmý nárast korózneho poškodenia vzoriek s narastajúcou dobou vystavenia koróznemu prostrediu je uvedený v Tabuľke 4.

Tabuľka 4: Tabuľka efektivity depozície a sily spoja pre rôzne uhly nánosu povlaku. Vlastná tvorba.

Označenie vzorky	Dĺžka pozdĺžnych trhlín $\bar{x} \pm s_x$ (μm)	Hĺbka priečných trhlín v Cu nástreku $\bar{x} \pm s_x$ (μm)		Dĺžka x hĺbka rozvrstvenia (μm)	Dĺžka x hĺbka oblastí plošnej korózie (μm)	
		Priechodzia	Neúplná		Cu nástreky	Al podložka
Vzorka 2 – etalónová	$88,8 \pm 57,4^{**}$	-	-	-	-	-
Vzorka 1 – 100 hodín korózie	$316,7 \pm 450,5^{**}$	-	-	1190x80 1880x100	-	-
Vzorka 3 – 200 hodín korózie	$151,2 \pm 60,0$	$296,7 \pm 32,2$	$173,3 \pm 23,1$	Úplné	-	300 x 320
Vzorka 4 – 300 hodín korózie	$265,0 \pm 212,9$	$391,7 \pm 86,4$	$174,0 \pm 79,2$	Úplné	680x160, 3020x280, 1300x280, 2350x400	850x170, 1520x120, 2300x180

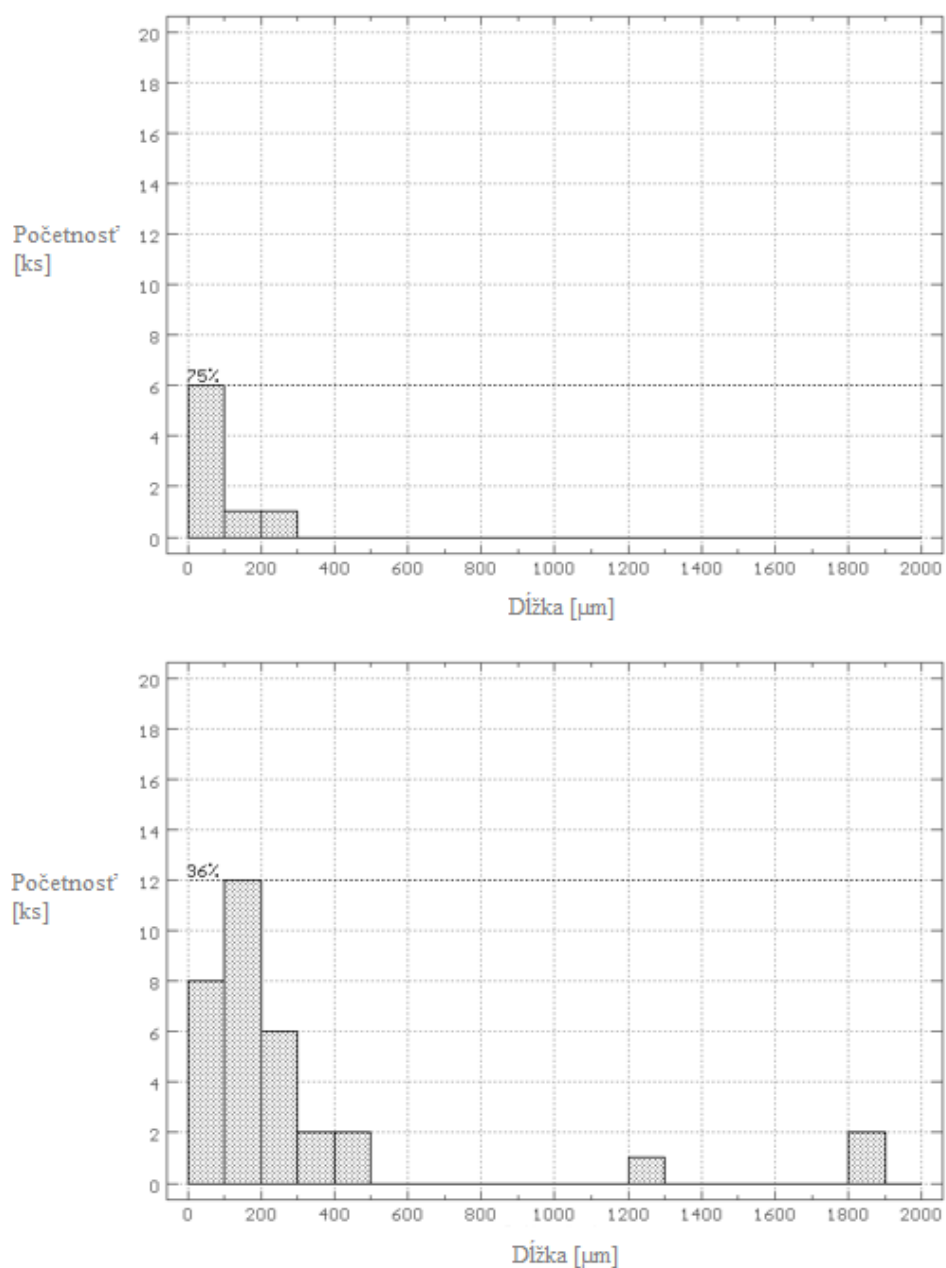
******U vzoriek 2 a 1 sa v rámci pozdĺžnych trhlín jedná skôr o dĺžku miest s relatívne hrubšími oxidmi na rozhraní Al-Cu. U vzoriek 3 a 4 sa jedná priamo už o pozdĺžne trhliny v Cu nástreku.

V nasledujúcej Tabuľke 5 sú uvedené vybrané štatistické parametre popisujúce vývoj korózie na rozhraní Al-Cu a to vrátane ich porovnania štatistickým testom pre dvojicu súborov etalónovej vzorky 2 a vzorky 1 (F-test pre rozptyly a T-test pre strednú hodnotu). Následne, po delaminácií na rozhraní Al-Cu, sú porovnané pozdĺžne trhliny pre vzorky 3 a 4 v Cu nástreku v Tabuľke 5.

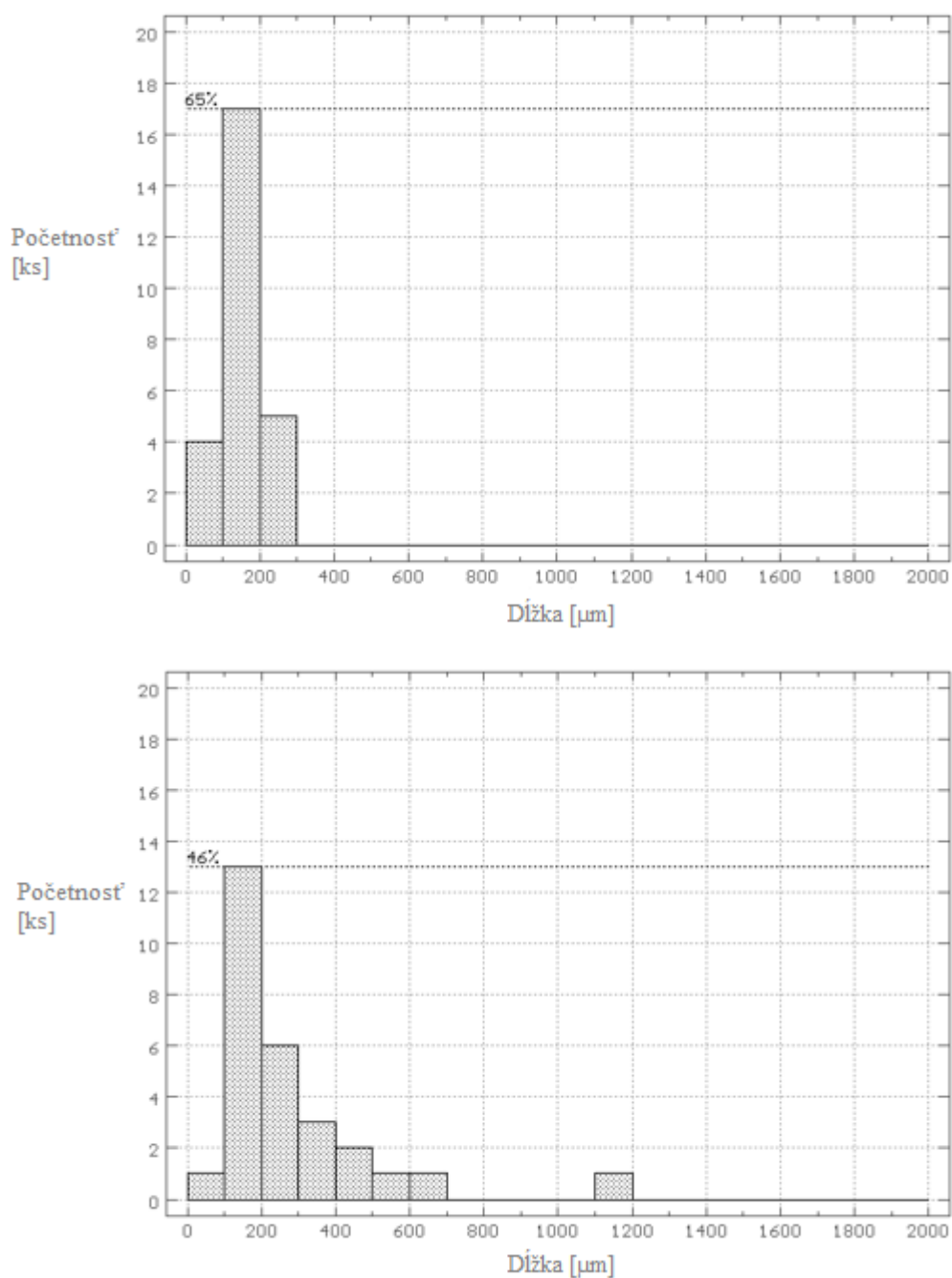
Tabuľka 5: Tabuľka vybraných štatistických parametrov.

	Dĺžka oblastí s hrubšími oxidmi na rozhraní Al-Cu (μm)		Dĺžka pozdĺžnych trhlín v Cu nástreku (μm)	
	Vzorka 2 (etalónová)	Vzorka 1 (100 hodín)	Vzorka 3 (200 hodín)	Vzorka 4 (300 hodín)
Počet útvarov/trhlín	8	33	26	28
Stredná hodnota	88,8	316,7	151,2	265,0
Smerodatná odchýlka	57,4	450,5	60,0	212,9
Variančný koeficient (%)	64,7	142,3	39,7	80,3
Minimum	30	60	70	70
Maximum	210	1870	280	1100
Medián	70	160	135	195

Z Tabuľky 5 je zrejmé, že už pri 100-hodinovom koróznom cykle je zväčšenie rozsahu výskytu oblastí s oxidmi na rozhraní Al-Cu približne o 3-násobok oproti etalónovej vzorke. Dĺžky týchto oblastí sa tiež zväčšili približne o 3-násobok, pričom najväčšia oblasť s oxidmi na rozhraní Al-Cu narástla z hodnoty 210 μm u etalónovej vzorky na hodnotu 1870 μm u vzorky po 100-hodinovom cykle. Pri ďalších korózných cykloch (200 a 300 hodín) dochádza k bodovej a interkryštalickej korózii, ktorá sa rozvíja do formy pozdĺžnych trhlín. Taktiež dochádza k delaminácií rozhrania u týchto vzoriek 3 a 4. U vzorky 4 sa veľmi nevytvárajú nové trhliny oproti vzorke 3, len sa vzniknuté trhliny predlžujú a rozširujú. Maximálny rozmer pozdĺžnej trhliny, v Cu nástreku, pre vzorku 3 je 280 μm , kdežto u vzorky 4 táto hodnota stúpila až na dĺžku 1100 μm . Pre lepšiu vizualizáciu o početnosti korózných chýb sú namerané dáta spracované vo forme histogramov na Obrázkoch 52 a 53.



Obrázok 52: Histogram dĺžok oblasti s relatívne vyššou hrúbkou vrstvičky oxidov na rozhraní Al-Cu. Obrázok hore je pre etalónovú vzorku 2, dole pre vzorku 1 po koróznej degradácii po dobu 100 hodín. Vlastná tvorba.



Obrázok 53: Histogram dĺžok pozdĺžnych trhlín v nástreku Cu. Obrázok hore je pre vzorku 3 po koróznej degradácii po dobu 200 hodín, dole pre vzorku 4 po koróznej degradácii po dobu 300 hodín. Vlastná tvorba.

Na histograme dĺžok oblastí s relatívne vyššou hrúbkou vrstvičky oxidov na rozhraní Al-Cu (Obrázok 52 hore) vidieť, že u etalónovej vzorky väčšina (75 % - 6 miest) týchto vrstvičiek spadá do kategórie 0 - 100 μm, kdežto u vzorky 1 (Obrázok 52 dole), ktorá prešla 100-hodinovým koróznym cyklom je najväčšia početnosť (36 % - 12 miest) týchto vrstvičiek o dĺžke 100 - 200 μm. Na histograme dĺžok pozdĺžnych trhlín v Cu nástreku

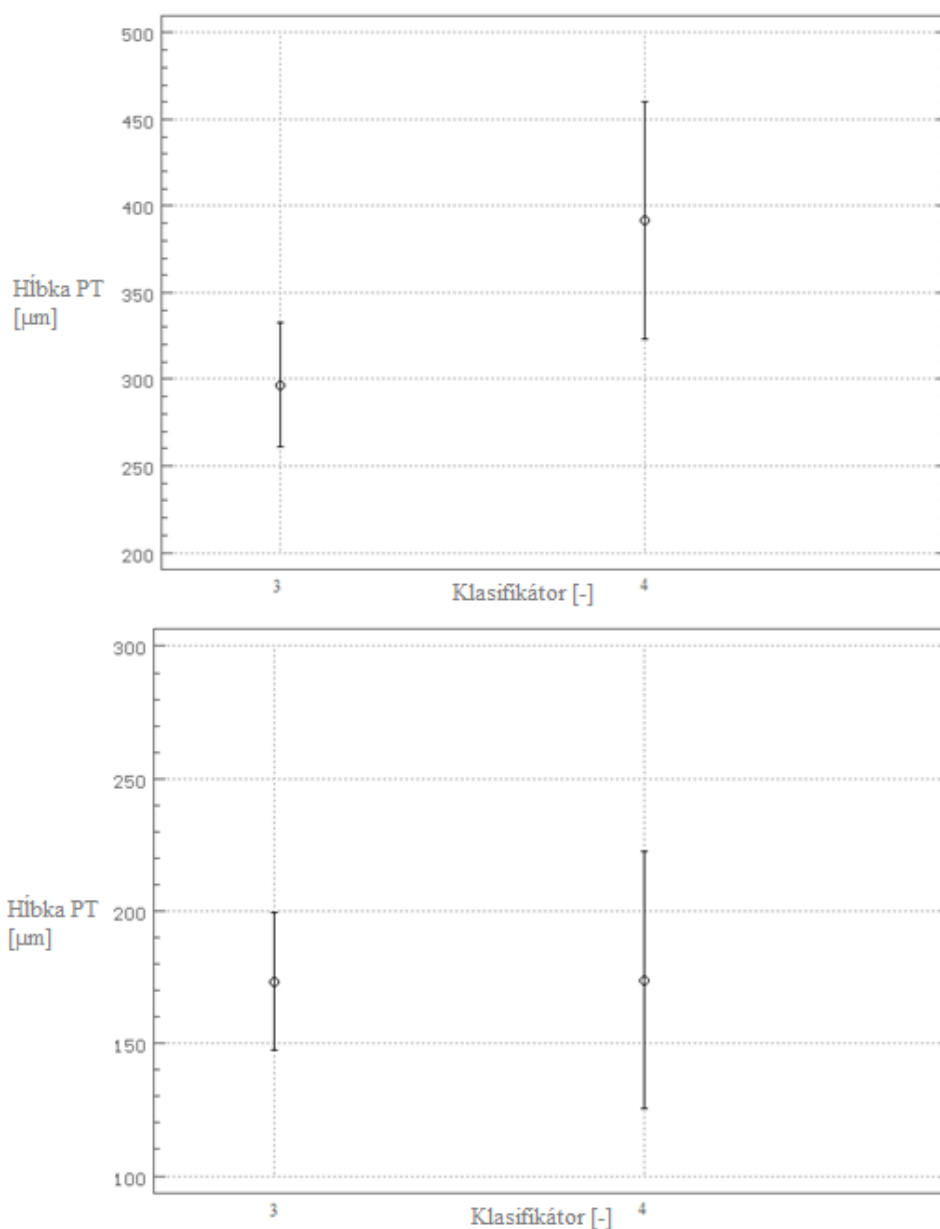
(Obrázku 53 hore) vidieť, že väčšina trhlín u vzorky 3 (65 % - 17 miest) spadalo do kategórie dĺžok trhlín v rozmedzí 100 - 200 μm , u vzorky 4 (Obrázok 53 dole) bola najvyššia početnosť tiež v tomto rozmedzí 100 - 200 μm (pre 46 % - 13 miest). Avšak je dôležité poznamenať, že sa v tejto vzorke vyskytla aj extrémne dlhá trhlina, ktorá mala rozmer 1100 μm .

V Tabuľke 6 sú následne vybrané štatistické parametre pre priečne trhliny v Cu nástreku, ktoré sa vyskytovali u vzoriek vystavených koróznemu prostrediu po dobu viac ako 100 hodín. Jednalo o vzorky 3 a 4 a sú porovnané pomocou analýzy rozptylu.

Tabuľka 6: Tabuľka štatistických parametrov priechodných a neúplných trhlín v Cu nástreku. Vlastná tvorba.

	Hĺbka priechodných priečných trhlín v Cu nástreku (μm)		Hĺbka neúplných priečných trhlín v Cu nástreku (μm)	
	Vzorka 3 (200 hodín)	Vzorka 4 (300 hodín)	Vzorka 3 (200 hodín)	Vzorka 4 (300 hodín)
Počet útvarov/trhlín	3	6	3	10
Stredná hodnota	296,7	391,7	173,3	174,0
Smerodatná odchýlka	32,2	86,4	23,1	79,2
Variančný koeficient (%)	10,8	22,0	13,3	45,5
Minimum	260	330	160	50
Maximum	320	550	200	310
Medián	310	430	160	240

Z Tabuľky 6 vyplýva, že vďaka vysokému rozptylu dĺžok trhlín sa porovnávané vzorky javia ako zrovnateľné, avšak 300-hodinový cyklus má oproti 200-hodinovému mierne vyššiu početnosť týchto chýb - dvojnásobnú u priechodných trhlín a trojnásobnú u neúplných trhlín. Najväčšia priechodná priečna trhlina, vo vzorke 3, v Cu nástreku má hĺbku 320 μm a neúplná priečna trhlina v tomto nástreku má hĺbku 200 μm . U vzorky 4 sme dosiahli maximum priečnej priechodnej trhliny v Cu nástreku o hĺbke 550 μm a neúplnej priečnej trhline o hĺbke 310 μm . Pre vizualizáciu porovnania hĺbky priečných trhlín pretínajúcich Cu nástreky úplne a čiastočne je Obrázok 54, kde sú ako klasifikátory použité jednotlivé vzorky 3 a 4.



Obrázok 54: Porovnanie hĺbky priečných trhlín (PT) v Cu nástreku pretínajúcich Cu nástreku úplne (hore) a Cu nástreku čiastočne (dole). Klasifikátor 3 je vzorka 3 a 4 je vzorka 4. Vlastná tvorba.

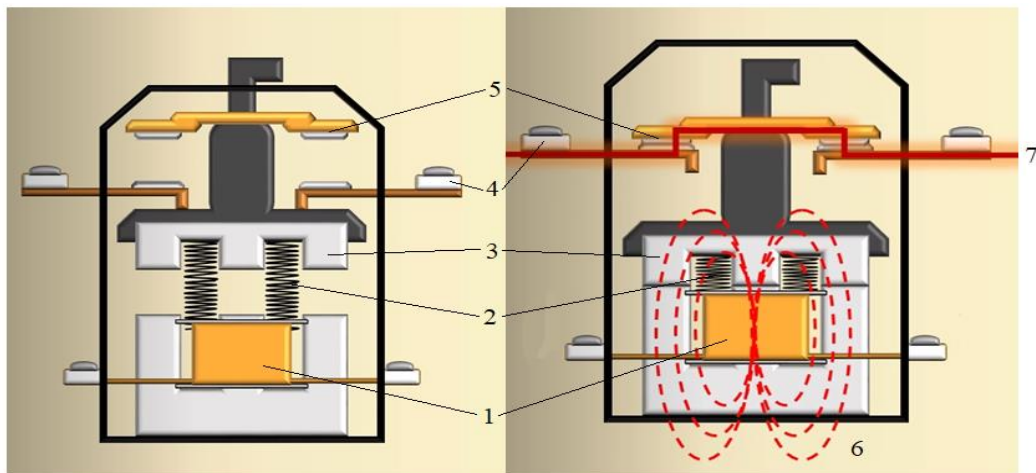
Z toho obrázku vidieť, že trhliny pretínajúce Cu nástreku čiastočne, u vzorky 3 sú v priemere rovnakých rozmerov ako u vzorky 4 (Obrázok 54 dole). Čo sa týka trhlín pretínajúcich Cu nástreku úplne, hĺbka týchto trhlín stúpla od vzorky 3 ku vzorke 4 (Obrázok 54 hore).

3. PRÍKLAD APLIKÁCIE TECHNOLOGIE COLD SPRAY V ELEKTROTECHNIKE

V tejto kapitole je predstavený možný ilustračný príklad využitia technológie cold spray, na základe syntézy poznatkov z teoretickej kapitoly 1 a praktických zistení z kapitoly 2.

Nános vrstvy cold sprayom sa javí, pre elektrotechnické využitie, ako možná náhrada konvenčných tepelných metód nanášania povlakov v prípadoch, kedy požadujeme, aby vzniknutý povlak mal špecifické vlastnosti. Nanesený povlak metódou cold spray sa primárne líši od tepelných metód najmä tým, že vzniknutý povlak je bez zmeny fázy skupenstva a to ponúka radu výhod. Povlak u cold sprayu má výborné mechanické vlastnosti ako je vyššia tvrdosť a pevnosť v ťahu, vysoká hustota a mala pórovitosť. Oxidácia vo vzniknutom povlaku je minimálna a povlak má vysokú odolnosť voči korózií. Všetky tieto faktory predlžujú životný cyklus daného povlaku oproti tepelným metódam. Taktiež má povlak cold sprayu aj vysokú elektrickú a tepelnú vodivosť. V rámci výskumu teda ponúkame možnú ilustráciu budúceho využitia metódy cold spray v elektrotechnike na súčiastke trojfázového stýkača.

Stýkač je elektromagnetické zariadenie, ktoré sa používa na spínanie a rozpínanie elektrických obvodov. Stýkače sa využívajú pre spínanie obvodov s vysokou, prípadne strednou prúdovou zaťažiteľnosťou a často sú využívané najmä na riadenie elektrických motorov. Trojfázový stýkač je konštrukčne jednoduchý a skladá sa primárne z cievky s jadrom, pružiny okolo cievky, kotvy na kovovom jadre, pevných kontaktov a zo silových spínacích kontaktov uchytенých na kotve (vyobrazené na Obrázku 55).

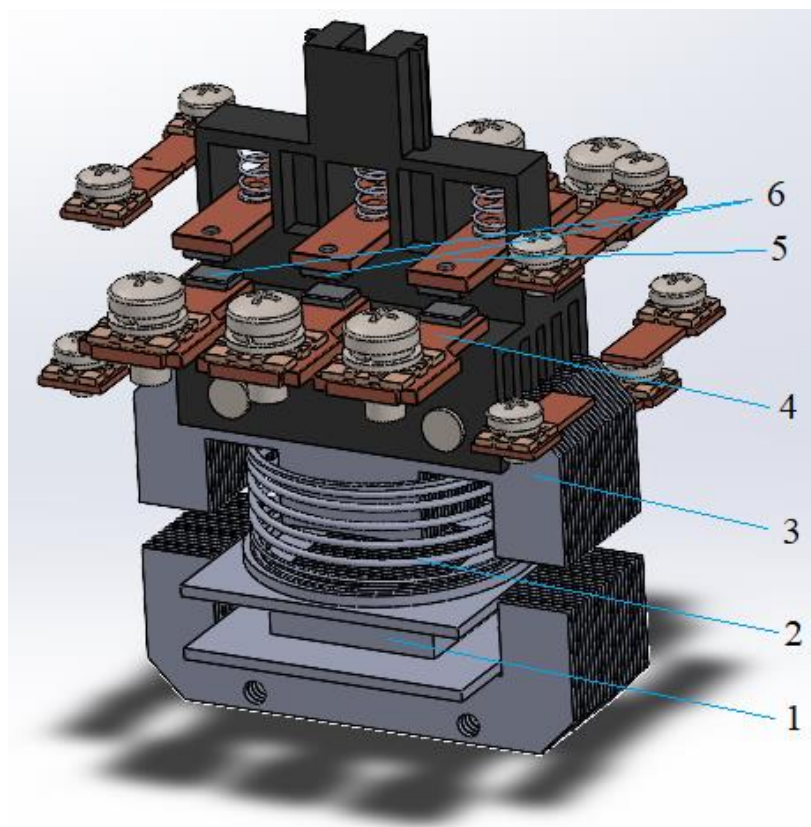
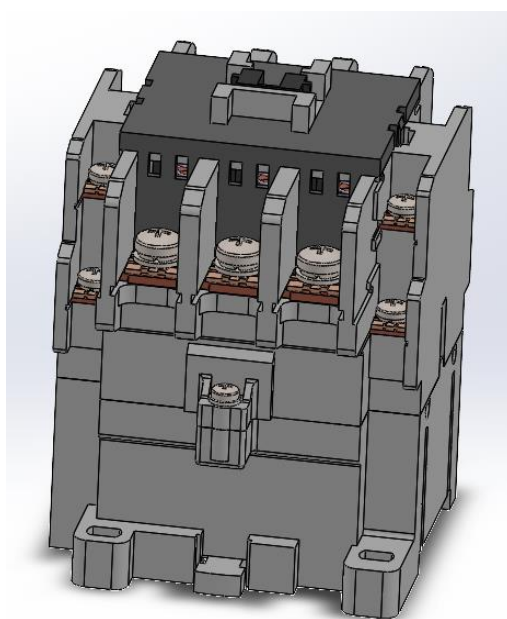


Obrázok 55: Stýkač pred zopnutím (vľavo), po zopnutí (vpravo). Cievka s jadrom (1), pružina (2), kotva z kovového jadra (3), pevné kontakty (4), hlavné (silové) spínacie kontakty (5), vzniknuté magnetické pole (6), zopnutie s elektrickým obvodom (7). Prevzaté a prerobené z [56].

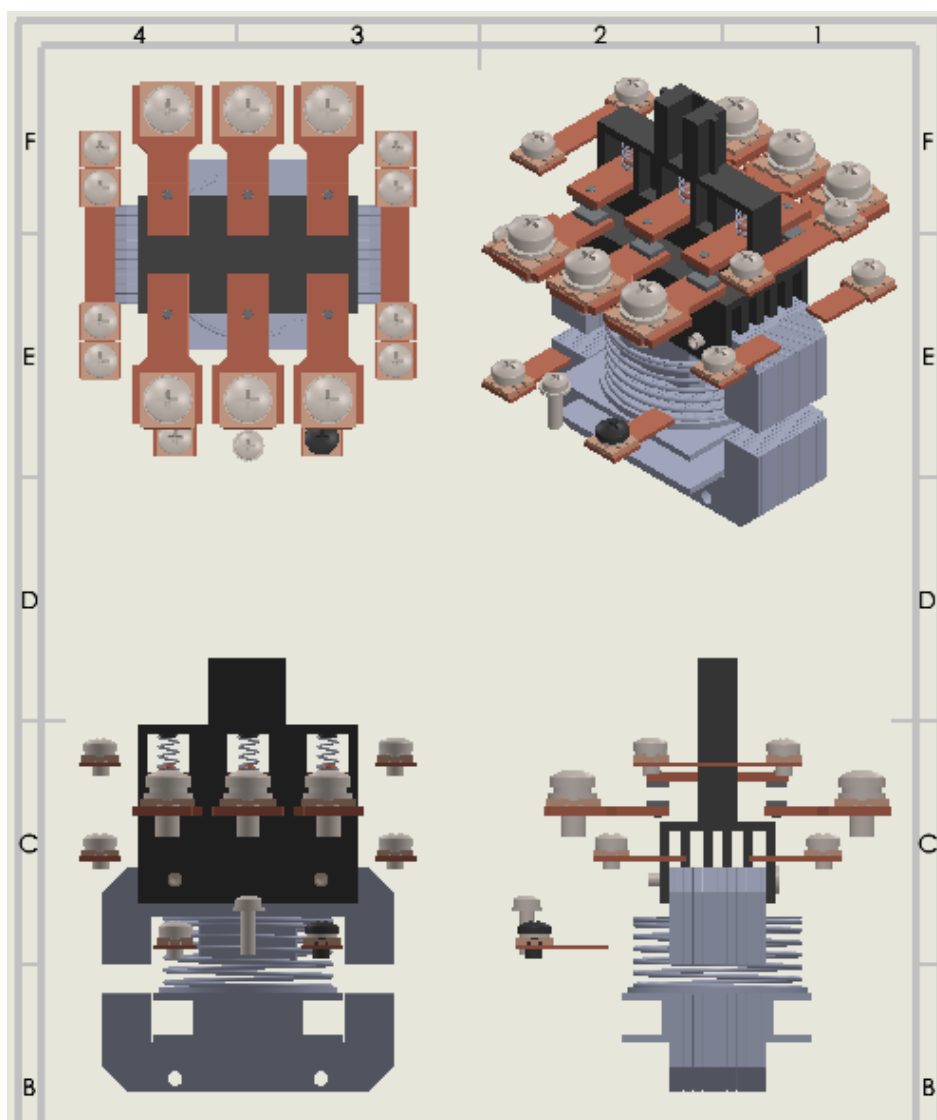
Stýkač pracuje tak, že pre spínanie elektrického obvodu je na svorky cievky privedené napätie, čím vzniká v okolí cievky magnetické pole, ktoré priťahuje kotvu z kovového (najčastejšie železného) jadra, na ktorej sú umiestnené hlavné (silové) spínacie kontakty. Tie sa spoja s pevnými kontaktami a tým stýkač zopne daný elektrický obvod (pre vizualizáciu pomôže Obrázok 55).

3.1 Model stýkača – návrh miesta aplikácie povlaku metódou cold spray

Pre vizualizáciu možnej aplikácie metódy cold spray sme najskôr dané zariadenie - stýkač, namodelovali v programe SolidWorks 2020. Táto zostava obsahovala 152 komponentov a slúži na jednoduchú vizualizáciu miesta, kde by bolo možné využiť nános povlaku metódou cold spray. Tento model je vyobrazený na Obrázku 56 spolu s výkresom zostavy stýkača (Obrázok 57).



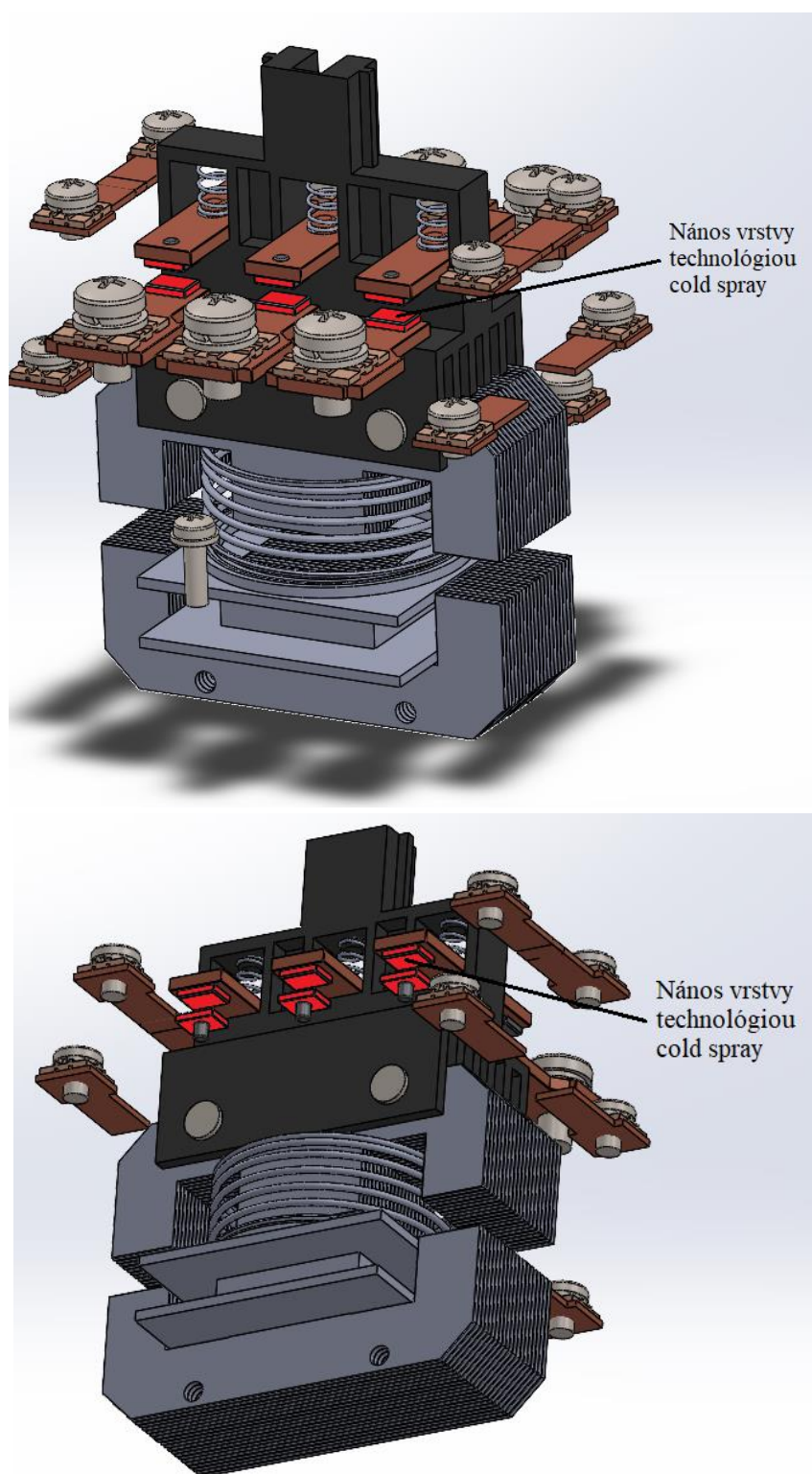
Obrázok 56: Stýkač namodelovaný v programe SolidWorks s plastovým krytím (hore) a bez krytia (dole), na ktorom je cievka s jadrom (1), pružina (2), kotva z kovového jadra (3), pevné kontakty (4), hlavné (silové) spínacie kontakty (5) a dotykové plochy spínacích a pevných kontaktov (6). Vlastná tvorba.



Obrázok 57: Výrez z výkresu namodelovanej sústavy stýkača. Pohľad z vrchu sústavy (vľavo hore), trimetrický (vpravo hore), pohľad spredu (vľavo dole), pohľad z boku (vpravo dole). Vlastná tvorba.

Trojfázový stýkač obsahuje základné komponenty (Obrázok 56) ako sú bezpečnostná krytka z plastu, ďalej cievku s jadrom, pružinu, kotvu z kovového jadra, pevné a hlavné (silové) spínacie kontakty s miestami, kde dochádza ku dotyku týchto kontaktov pri spínaní (označované ako dotykové plochy spínacích a pevných kontaktov).

Návrh aplikácie povlaku metódou cold spray je práve na dotykové plochy spínacích a pevných kontaktov (posledný bod v Obrázku 56, bod 6). Vizualizácia aplikácie metódy cold spray je na Obrázku 58.



Obrázok 58: Vizualizácia nánosu povlaku metódou cold spray vyznačené červenou farbou. Vlastná tvorba.

3.1.1 Vyhodnotenie aplikácie na dotykových plochách spínacích a hlavných kontaktov

Hlavné spínacie kontakty, ako aj pevné, sú vyrobené z čistej medi. Ich kontaktná plocha musí byť ale veľmi odolná, aby vydržala vysoký štartovací prúd a teplotu pri spínaní a preto býva táto plocha pokrytá hrubšou vrstvou striebra.

- Prvým dôvodom, prečo naniesť na dotykové plochy vrstvu cold sprayu je práve náhrada materiálu – striebra. Tento kov je pomerne drahý a vzácny. Striebro sa vyznačuje skvelou elektrickou a tepelnou vodivosťou, ktoré sú v stykačovej súčiastke na tomto mieste potrebné kvôli vysokej štartovacej záťaži. Využitím iného lacnejšieho materiálu a nanosením tohto materiálu namiesto povlaku striebra by sme mohli dosiahnuť porovnateľnú elektrickú a tepelnú vodivosť, keďže metóda nánosu povlakov pomocou technológie cold spray sa vyznačuje práve zlepšením týchto parametrov.
- Druhým dôvodom je, že dotyková plocha spínacích a hlavných kontaktov je mechanicky namáhaná, pretože práve tieto plochy sú plochy styku pri zopnutí kontaktov. Životnosť týchto plôch, a teda celých kontaktov (záleží od typu stykača), je niekoľko jednotiek až desiatok miliónov spínacích cyklov. Podľa vybraných dátových hárkov od Siemensu [57], [58], sú pre typy Siemens 3RT1015-2AP04-3MA0 a Siemens 3RH1122-2BB40 životnosti týchto kontaktov približne 5 000 000 až 10 000 000 (v niektorých prípadoch až 30 000 000) spínacích cyklov. Keďže stykače sú vo vysokej miere využívané aj na spínanie ťažkých strojov vo výrobnom priemysle (napríklad automobilový), niektoré stykače sa zopnú aj 15 000-krát za deň a pri životnosti kontaktov 5 000 000 spínacích cyklov tieto kontakty nevydržia ani rok. Tento fakt a fakt, že životný cyklus týchto kontaktov môže byť ešte kratší (pri vzniku poruchy, napríklad mechanického poškodenia plochy kontaktu), ako je uvádzané v dátových hárkoch, predstavuje veľké ekonomické riziko pre daný výrobný priemysel. V prípade vypovedania funkcie daného stykača môže byť stroj vyradený z prevádzky na nejakú dobu, čo spomalí, alebo zastaví výrobný proces a tým priemyslu vznikne enormná ekonomická škoda. Preto je vhodné nanášať na tieto dotykové plochy spínacích a hlavných kontaktov povlak metódou cold spray, kedy vďaka výborným mechanickým vlastnostiam a zvýšenej odolnosti voči mechanickým podnetom predĺžime životný cyklus tejto plochy a teda aj kontaktov (a celého stykaču), vytvoríme spoľahlivejší spoj kontaktov, ktorý môže byť z ekonomického hľadiska pre výrobný priemysel výhodnejší.
- Poslednou výhodou nánosu vrstvy cold spray na tieto styčné plochy spínacích a pevných kontaktov je fakt, že stykače sú využívané aj v solných a vlhkých prostrediach, napríklad na lodiach ako spínače pre ovládacie obvody, alebo pre spínanie záložných zdrojov v prípade poruchy hlavného zdroja. V tomto prostredí je náchylnosť takéhoto elektrického zariadenia na korózne poruchy vysoká

a vypadnutie funkcie takéhoto stýkača môže mať fatálne následky. Preto je dôležité, aby náchylné časti týchto zariadení (v prípade stýkača sú to styčné plochy kontaktov) boli odolné voči korózií, čo presne ponúka technológia cold spray.

4. DISKUSIA VÝSLEDKOV

4.1 Výroba vzorky

Vzorka o rozmere 120 x 100 mm (šírka x výška) bola vytvorená pomocou metódy cold spray, kedy sa touto metódou deponovala vrstva medi (o hrúbke v priemere 0,5 mm) na hliníkovom podklade. Na základe kapitoly 1.3 sme navolili správne procesné parametre, aby sme dosiahli čo najvyššiu efektivitu depozície. Kritická rýchlosť častíc dosahovala hodnoty cez 350 m/s, čo považujeme za dostatočné, keďže kritická rýchlosť častíc medi (s obsahom kyslíku 0,01 % celkovej hmotnosti) majú kritickú rýchlosť približne 327 m/s. Táto hodnota však závisí aj od veľkosti častice, v našom prípade častice prášku medi boli o veľkosti 38 - 75 μm . Urýchľovací plyn sa zvolil dusík, ktorý dosahoval teplôt 450 °C a vy systéme bol pod tlakom 2,5 MPa. Uhol dopadu častíc bol blízky 80 °.

Aj keď daný nános vrstvy medi metódou cold spray dosahoval podľa odhadu vysokú efektivitu depozície (nebola vypočítaná, ale odhad je na základe vyššie popísaných správne zvolených procesných parametrov a konzultácie s Ústavom materiálových vied a inžinierstva na VUT v Brne), ale odhadujeme, že proces výroby vzoriek by sa dal zlepšiť nasledovným postupom:

- Zmenšenie veľkosti častíc prášku (najmä väčších častíc prášku dosahujúcich veľkostí až 75 μm).
- Substitúciou urýchľovacieho plynu – dusíku za hélium, prípadne zvýšenie teploty a tlaku použitého plynu. Častice by tak dosahovali vyšších rýchlostí (Obrázok 6).
- Uhol dopadu častíc nastaviť na 80 ° (Obrázok 8 a Tabuľka 1: Tabuľka).

Taktiež pre ďalšie analýzy je vhodné naniesť vrstvu cold sprayu až úplne na okraj vzorky, čo nebolo splnené (vidieť na Obrázku 31 na spodku vzorky, alebo na Obrázku 43).

4.2 Korózne testy

Dané vzorky sme vystavili korózne agresívnemu prostrediu po dobu 100 hodín (vzorka 2), 200 hodín (vzorka 3) a 300 hodín (vzorka 4). Tieto vzorky boli umiestnené do soľnej komory, v ktorej prebehli korózne testy v súlade s vyhláškou ČSN ISO 9227. Ku zrýchleným koróznym testom bolo využité soľné prostredie podobné soľnej hmle (atmosféra chloridu NaCl) o koncentrácií $50 \pm 5 \text{ g/l}$ destilovanej vody. Hustota roztoku pri tejto koncentrácií a teplote 25 °C je 1,0225 až 1,0400 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. korózne testy prebiehali pri teplote 35 °C.

4.3 Akustická emisia

Po vystavení vzoriek koróznemu prostrediu sme sledovali postup koróznej degradácie pomocou akustickej emisie.

- Po vystavení vzorky koróznemu prostrediu po dobu 100 hodín je možné sledovať rýchly nástup galvanickej korózie. U tejto vzorky dochádza k počiatočnej tvorbe kavitácií v podobe bodovej korózie. Ďalej u tejto vzorky dochádza k pasivácií medeného povlaku.
- Pri koróznom zaťažení vzorky po dobu 200 hodín v soľnej komore je korózný priebeh menej akusticky výrazný a je vo fáze útlmu.
- Akusticky najvýraznejšia je doba expozície koróznemu prostrediu po dobu 200 – 300 hodín, a táto doba sa javí ako najkritickejšia pre študovaný materiál nanosu vrstvy medi cold sprayom na hliníkový substrát, dochádza k rozširovaniu a novému vzniku bodovej korózie, ktorá vedie ku vzniku trhlín v danom materiáli.

Ako možné vylepšenia tohto experimentu sa javia nasledujúce postupy:

- Pred umiestnením vzoriek do soľnej komory by bolo vhodné okraje vzoriek izolovať (dokonale chrániť náterom okrajov vzoriek napríklad epoxidom), pretože tieto hrany môžu byť po delení vzoriek oslabené a majú vyššiu tendenciu byť napadnuté koróziou. Taktiež by sme mohli týmto postup predísť delaminácií vzoriek 3 a 4.
- Pozorovanie koróznej degradácie je možné aj pomocou strednej kvadratickej úrovne signálu AE, označovanej ako RMS (Root Mean Square), vyjadrenej v mV. Tieto výsledky by pomohli presnejšie určiť jednotlivé korózne deje, ktoré by sme následne mohli priradiť k akustickým signálom.

4.4 Metalografický rozbor

Pomocou metalografického rozboru sme na daných vzorkách sledovali a analyzovali šírenie korózie na vrstve medi nanosenej pomocou cold sprayu, na rozhraní tejto vrstvy a podkladu hliníku, ale aj na samotnom hliníkovom podklade.

- V počiatočnom stave, bez korózneho zaťaženia, sa vo vlastnom nástreku Cu cold sprayom u vzorky 2 miestami vyskytujú tenké, krátke oxidické vrstvy a jednotlivé oxidické útvary, ale taktiež svetelnou mikroskopiou rozlíšiteľné oxidické obálky vytvorené na hranici zŕn, ktoré sa vyskytujú aj na rozhraní Al-Cu. Najväčšia oblasť s oxidmi mala hĺbku 210 μm . Ďalej je možné sledovať póry a mikrostiahnutia nepravidelných tvarov v nástreku Cu. Všetky tieto útvary môžu byť miestami vzniku korózie v daných materiáloch.
- U vzoriek po koróznom zaťažení 100 hodín v soľnej komore, dochádza ku korózií v rozhraní Al-Cu, kedy na okraji vzorky dochádza k rozvrstvovaniu (prednostne je rozpúšťaná povrchová, cca 50 μm hrubá vrstva menej ušľachtilého materiálu Al oproti medi) a k následnej delaminácií na okraji vzorky. Toto je spôsobené

nástupom galvanickej korózie (zistenej z kapitoly 2.4), alebo prípadným oslabením hrany vzoriek, ku ktorej došlo počas delenia vzoriek a v tomto mieste je väčšia šanca vzniku korózie. Vo väčšej vzdialenosti od okraja vzorku je dobre rozlíšiteľná spojitá oxidická vrstva na tomto rozhraní a dochádza k ďalšiemu rozvrstvovaniu. Počet miest, kde sa vyskytovali oxidické útvary, alebo obálky vzrástol takmer o 3-násobok oproti etalónovej vzorke a dĺžky týchto oblastí sa taktiež zväčšili na 3-násobok. Najväčšia oblasť s oxidmi dosahovala hodnotu až 1870 μm . Bodová a ani plošná korózia na tomto vzorku nie je badateľná.

- Po 200-hodinovom cykle v soľnej komore dochádza na okraji vzoriek, na rozhraní Al-Cu, k úplnému rozvrstveniu, ktoré postupuje ďalej do vnútra rozhrania a následnej delaminácií celého rozhrania. V mieste Cu vrstvy nedochádza k plošnej korózií, avšak bodová a interkryštalická korózia sa začína objavovať. Táto korózia sa rozširuje do formy pozdĺžnych a priečnych trhlín. Priečne trhliny sú menej časté, maximálna hĺbka priechodnej priečnej trhliny v Cu nástreku je 320 μm a neúplnej priečnej trhliny v Cu nástreku je 200 μm . Výskyt pozdĺžnych trhlín je však častejší, 3-násobný oproti priečnym trhlinám. Maximálna dĺžka pozdĺžnej trhliny je 280 μm . V mieste Al substrátu dochádza už k plošnej korózií.
- U vzorky 4 po 300-hodinovom cykle v soľnej komore došlo k úplnému rozvrstveniu celého vzorku na rozhraní Al-Cu a následnej kompletnej delaminácií. U tejto vzorky sa už takmer nevytvárajú nové trhliny oproti 200-hodinovému cyklu. Početnosť pozdĺžnych trhlín v Cu nástreku sa zväčšila len minimálne oproti predošlému cyklu, dané trhliny sa však začali výraznejšie rozširovať, maximum sme detekovali až na hodnote hĺbky 1100 μm . Početnosť priečnych trhlín sa zdvojnásobila až strojnásobila oproti predošlému koróznemu cyklu (2x pre priechodné trhliny, 3x pre neúplné trhliny). Priečna priechodná trhlina v Cu nástreku s najväčšou hĺbkou dosahovala hodnotu až 550 μm , neúplná priečna trhlina hĺbku 310 μm . Plošná korózia sa začala vyskytovať už aj vo vrstve nástreku Cu až na štyroch miestach, došlo k objemovému odkoródovaniu a vydrobeniu Cu nástreku. Rozsah miest s plošnou koróziou v Al substráte taktiež narástol.

Ako možné vylepšenia tohto experimentu sa javia nasledujúce postupy:

- Dokonale ochrániť hrany vzoriek náterom (izolácia epoxidovým náterom)
- Bolo by vhodné vyhradiť jednu skupinu vzoriek pre sledovanie korózneho pôsobenia cez póry a medzery - sledovať a vyhodnocovať v dlhších časových intervaloch
- Druhú skupinu vzoriek by bolo vhodné využiť na sledovanie postupu korózie na rozhraní Al-Cu - sledovať a vyhodnocovať postup korózie v krátkych časových intervaloch.

4.5 Návrh aplikácie - stýkač

Na základe syntézy z kapitoly 1 a 2 bol vytvorený návrh možnej, ilustračnej aplikácie metódy cold spray na elektrotechnické zariadenie – stýkač. Návrh miesta aplikácie je na styčné plochy spínacích a hlavných kontaktov. Aplikčný návrh má pre túto súčiastku radu výhod:

- Z ekonomického hľadiska je možná náhrada drahého a vzácneho materiálu (striebra) na týchto plochách za lacnejší materiál nanesený metódou cold spray pri porovnateľnom udržaní dôležitých parametrov ako je skvelá elektrická a tepelná vodivosť.
- Zlepšenie mechanických vlastností styčných plôch, a teda predĺženie životného cyklu a spoľahlivosti tejto plochy pri nánose vrstvy metódou cold spray, a tým predĺženie životnosti stýkaču. Tento fakt má za výsledok, že vo výrobných procesoch, kde sú často využívané stýkače, predchádzame poruchám a odstávkam strojov, ktoré sú spínané stýkačmi, a teda predchádzame ekonomických katastrofám a zvyšujeme spoľahlivosť prevádzky.
- Zníženie náchylnosti týchto plôch na korózne poruchy v prostrediach, kde sú stýkače využívané ako ovládacie obvody, alebo spínače záložných zdrojov a teda predchádzanie fatálnym poruchám.

ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo objasniť princíp využitia technológie studenej kinetickej depozície (z angličtiny „cold spray“) a popísať procesné parametre tejto technológie a ich prípadný vplyv na kvalitu vytvoreného povlaku. Ďalej bolo treba na vybranom materiáli naniesť povlak touto technológiou a podrobiť vytvorené vzorky testovaniu korózneho napadnutia v soľnej komore s rôznou dobou depozície (100, 200 a 300 hodín). Na základe zistených poznatkov bol uvedený jednoduchý ilustračný príklad využitia skúmanej technológie cold spray.

V rámci tohto pilotného experimentálneho výskumu na Ústave elektrotechnológie na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií na Vysokom učení technickom v Brne, bola vytvorená vzorka metódou cold spray nadzvukovým nástrelom práškových častíc 99,9 % medi na hliníkový substrát. Tieto vzorky boli ďalej rozdelené a umiestnené do soľnej komory po rôzne doby expozície - 100, 200 a 300 hodín a následne bol sledovaný vplyv koróznej degradácie pre dané doby expozície na použité materiály (vrstva medi, hliníkový substrát a rozhranie Al-Cu) pomocou metódy akustickej emisie a metalografickej analýzy. V rámci akustickej emisie bol sledovaný počet prekmítov (Counts) cez prahovú hodnotu, pre materiál hliníku a cold sprayom nanesený materiál medi. Tieto prekmity boli vyhodnotené na základe rôznej doby expozície vzoriek koróznemu prostrediu. Ďalej bola korózna degradácia analyzovaná pomocou metalografického rozboru taktiež pre rôzne doby expozície vzoriek korózne prostrediu (100, 200 a 300 hodín). Metalografickou analýzou bolo zistené, že vzorka bez korózneho zaťaženia obsahovala v nástreku cold sprayu oxidické vrstvy, útvary a obálky, mikrostiahnutia a póry. Taktiež na rozhraní Al-Cu vznikali oxidické obálky. Tieto útvary dávajú potenciálne priestor na vznik a rozširovanie korózie v danom materiáli. Syntézou údajov z akustickej emisie a metalografického rozboru bolo zistené, že po vystavení vzorky v soľnej komore po dobu 100 hodín dochádzalo ku rýchlej tvorbe galvanickej korózie a teda následnému rozvrstvovaniu rozhrania (o hrúbke asi 50 μm) Al-Cu najmä v mieste materiálu Al. Výskyt oxidických útvarov vzrástol o 3-násobok oproti vzorke bez korózneho zaťaženia, dĺžky týchto oblastí vzrástli o rovnakú hodnotu. Ojedinele bola sledovaná aj tvorba bodovej korózie. Naopak, na tejto vzorke bola viditeľná tvorba pasivačnej vrstvy na medenom povlaku. Po vystavení vzorky koróznemu prostrediu po dobu 200 hodín je korózný priebeh vo fáze útlmu. Dôležité ale bolo, že galvanická korózia postupovala, rozvrstvovanie rozhrania prešlo od okrajov celou plochou rozhrania a došlo k úplnej delaminácii rozhrania. Oxidické útvary dali v niektorých miestach vznik bodovej a interkryštalickej korózií, ktorá postupovala do formy pozdĺžnych a priečných trhlín. Pozdĺžnych trhlín bolo 4x viac ako priečných a najväčšia trhlina mala dĺžku 280 μm . V Al substráte došlo na jednom mieste k malej plošnej korózií. Vystavenie vzorky v soľnej komore po dobu 200 - 300 hodín bolo najkritickejšie pre vytvorenú vzorku. Okrem toho, že táto vzorka bola kompletne delaminovaná na rozhraní Al-Cu, plošná

korózia na Al substráte sa začala vyskytovať 3x častejšie. Početnosť pozdĺžnych trhlín v Cu nástreku nenarástla výrazne, avšak dané trhliny sa začali výrazne rozširovať (najdlhšia mala hĺbku 1100 μm) a v niektorých miestach postupovať až do plošnej korózie. Početnosť priečnych priechodných trhlín sa zdvojnásobila a strojnásobila u neúplných trhlín. Vo vrstve medi začalo dochádzať k objemovému odkoródovaniu a vydrobeniu Cu nástreku.

V závere bol vytvorený ideový návrh aplikácie technológie cold spray na stýkači. Aplikácia tejto metódy na styčné plochy spínacích a hlavných kontaktov má ekonomické výhody a výhody z pohľadu spoľahlivosti súčiastky a bezpečnosti.

Zadanie bolo splnené napriek nepriaznivej situácii, kvôli vírusu SARS-CoV-2 a zhoršeným podmienkam pre experimentálny výskum. Daný výskum bol v tomto odvetví aplikácie povlakov studenou kinetickou depozíciou pilotný a dáva podklad pre budúce pokračovanie v tejto problematike, ktorej by som sa rád ďalej venoval.

LITERATÚRA

1. *Cold-spray coatings: recent trends and future perspectives*. Editor Pasquale CAVALIERE. Cham: Springer, [2018]. ISBN 978-3-319-67182-6.
2. *High pressure cold spray: principles and applications*. Editor C.M KAY, editor J. KARTHIKEYAN. Materials Park: ASM International, 2016. ISBN 978-1-62708-096-5.
3. *Cold spray technology*. Editor Anatolii PAPYRIN. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 0080451551.
4. IRISSOU, Eric, Jean-Gabriel LEGOUX, Anatoly N. RYABININ, Bertrand JODOIN a Christian MOREAU. Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2008, 17(4), 495-516 [cit. 2020-10-14]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-008-9203-3
5. *Cold-spray coatings: recent trends and future perspectives*. Editor Pasquale CAVALIERE. Cham: Springer, [2018]. ISBN 978-3-319-67182-6.
6. *Cold spray technology*. Editor Anatolii PAPYRIN. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780080451558
7. GÄRTNER, Frank, Thorsten STOLTENHOFF, Tobias SCHMIDT a Heinrich KREYE. The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2006, 15(2), 223-232 [cit. 2020-10-24]. ISSN 10599630. Dostupné z: doi:10.1361/105996306X108110
8. ASSADI, Hamid, Frank GÄRTNER, Thorsten STOLTENHOFF a Heinrich KREYE. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia* [online]. 2003, 51(15), 4379-4394 [cit. 2020-10-24]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(03)00274-X
9. SCHMIDT, Tobias, Frank GÄRTNER, Hamid ASSADI a Heinrich KREYE. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* [online]. 2006, 54(3), 729-742 [cit. 2020-10-24]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2005.10.005
10. *Modern cold spray: materials, process, and applications*. Editor Julio VILLAFUERTE. Cham: Springer, [2015]. ISBN 978-3-319-16771-8
11. GRUJICIC, M, C.L ZHAO, C TONG, W.S DEROSSET a D HELFRITCH. Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, 368(1-2), 222-230 [cit. 2020-10-26]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.10.312
12. PATHAK, Sunil a Gobinda SAHA. Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review. *Coatings* [online]. 2017, 7(8) [cit. 2020-10-26]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings7080122
13. WANG, Xuemei, Feng FENG, Michael A. KLECKA, Matthew D. MORDASKY, Jacquelyn K. GAROFANO, Tahany EL-WARDANY, Aaron NARDI a Victor K. CHAMPAGNE. Characterization and modeling of the bonding process in cold spray additive manufacturing. *Additive*

- Manufacturing* [online]. 2015, 8, 149-162 [cit. 2020-11-1]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2015.03.006
14. ASSADI, H., H. KREYE, F. GÄRTNER a T. KLASSEN. Cold spraying – A materials perspective. *Acta Materialia* [online]. 2016, 116, 382-407 [cit. 2020-11-24]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.06.034
 15. RAOELISON, R.N., Ch. VERDY a H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design* [online]. 2017, 133, 266-287 [cit. 2020-11-24]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2017.07.067
 16. MORIDI, Atieh. *Powder Consolidation Using Cold Spray* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017 [cit. 2020-11-24]. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. ISBN 978-3-319-29961-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-29962-4
 17. VILLAFUERTE, Julio. Recent trends in cold spray technology: looking at the future. *Surface Engineering* [online]. 2013, 26(6), 393-394 [cit. 2020-11-24]. ISSN 0267-0844. Dostupné z: doi:10.1179/026708410X12687356948715MAEV
 18. MAEV, Roman Gr a Volf LESHCHYNSKY. *Cold gas dynamic spray*. Boca Raton: CRC Press, [2017]. ISBN 978-1-138-41143-2.
 19. WIELAGE, B., T. GRUND, C. RUPPRECHT a S. KUEMMEL. New method for producing power electronic circuit boards by cold-gas spraying and investigation of adhesion mechanisms. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, 205(4), 1115-1118 [cit. 2021-2-10]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.020
 20. Základy nauky o materiálu: část I. a II. Editor Přemysl RYŠ. Brno: Vojenská akademie Antonína Zápotockého v Brně, 1983. Číslo šarže S-355/1.
 21. PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
 22. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* [online]. ASM International, 1990 [cit. 2021-3-24]. ISBN 978-1-62708-162-7. Dostupné z: doi:10.31399/asm.hb.v02.9781627081627
 23. DRÁPALA, Jaromír a Miroslav KURSA. *Elektrotechnické materiály: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2570-0.
 24. Označení zliatin hliníku podľa zeme. In: *Proal.cz*. [online], 2019 [cit 2021-5-20]. Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/databaze-slitin-hliniku/>
 25. VERMA, Rajesh P. a Manish KUMAR LILA. A short review on aluminium alloys and welding in structural applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021 [cit. 2021-3-24]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.01.447
 26. VAVŘIŇÁK, Petr. *ELEKTROTRCHNICKÉ MATERIÁLY* [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: [www.sse-najizdarne.cz › elektrotechnicke_materialy](http://www.sse-najizdarne.cz/elektrotechnicke_materialy)
 27. XIONG, Yuming, Wyman ZHUANG a Mingxing ZHANG. Effect of the thickness of cold sprayed aluminium alloy coating on the adhesive bond strength with an aluminium alloy substrate. *Surface and Coatings Technology* [online].

- 2015, 270, 259-265 [cit. 2021-3-24]. ISSN 02578972. Dostupné z:
doi:10.1016/j.surfcoat.2015.02.048
28. *The corrosion of copper and its alloys: a practical guide for engineers*. Editor Roger FRANCIS. Houston, Tex.: NACE International, 2010. ISBN 9781575902258.
 29. MUDRUŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály I*. [online]. 2016 [cit. 2021-04-25]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/353/Cover.html>
 30. Technické normy ČSN-42-Hutnictví-4230- Med' a zliatiny medi. Materiálové hárky. In: *Technicke-normy-csn.cz*. [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z:
<http://www.technicke-normy-csn.cz/technicke-normy/hutnictvi-42/med-a-slitiny-medi-tvarene-materialove-listy-4230>
 31. *Corrosion* [online]. Elsevier, 1994 [cit. 2021-4-24]. ISBN 9780080523514. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-24066-9
 32. *Handbook of corrosion engineering*. Editor Pierre ROBERGE.R. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education, 3rd ed, 2019. ISBN 9781260116977.
 33. Zoznam náhrad za normu (038001) ČSN EN ISO 8004, kataog: 99615. In: *Technicke-normy-csn.cz*. [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z:
<http://www.technicke-normy-csn.cz/technicke-normy/99615-nahrady-038001-csn-en-iso-8044.html>
 34. NOVÁK, Pavel. *Druhy koroze kovů. Koroze a ochrana materiálů*. [online]. 2005. [cit. 2021-04-25]. ISSN 0452-599X. dostupné z:
http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20v_scht.PDF
 35. KOIVULUOTO, Heli, Andrew COLEMAN, Keith MURRAY, Martin KEARNS a Petri VUORISTO. High Pressure Cold Sprayed (HPCS) and Low Pressure Cold Sprayed (LPCS) Coatings Prepared from OFHC Cu Feedstock: Overview from Powder Characteristics to Coating Properties. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2012, 21(5), 1065-1075 [cit. 2021-4-28]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-012-9790-x
 36. PARTOVI-NIA, Raheleh, Sridhar RAMAMURTHY, Dmitrij ZAGIDULIN, Jian CHEN, Rebecca JACKLIN, Peter KEECH a David W. SHOESMITH. Corrosion of Cold Spray Deposited Copper Coating on Steel Substrates. *CORROSION* [online]. 2015, 71(10), 1237-1247 [cit. 2021-4-28]. ISSN 0010-9312. Dostupné z: doi:10.5006/1757
 37. KARTHIKEYAN, J. & LAHA, Tapas & BALANI, Kantesh & AGARWAL, A. & MUNROE, Norman. Microstructural and electrochemical characterization of cold-sprayed 1100 aluminum coating. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 2004, 341-346 [cit. 2021-4-28]. Dostupné z
https://www.researchgate.net/publication/290613022_Microstructural_and_electrochemical_characterization_of_cold-sprayed_1100_aluminum_coating
 38. NOORIRINAH Omar, Rohana ABDULLAH. *Supersonic particle deposition as potential corrosion treatment method for helicopter part in*

- Malaysia*. 2012. International journal of advanced research in engineering and technology, 3 (2). pp. 275-279. [cit. 2021-4-28]. ISSN 09766480. Dostupné z <http://text-id.123dok.com/document/nzw2kw0z-supersonic-particle-deposition-as-potential-corrosion-treatment-method-for-helicopter-part-in-malaysia.html>
39. CHAMPAGNE, V. a D. HELFRITCH. The unique abilities of cold spray deposition. *International Materials Reviews* [online]. 2016, 61(7), 437-455 [cit. 2021-4-30]. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1080/09506608.2016.1194948
 40. DEFORCE, Brian S., Timothy J. EDEN a John K. POTTER. Cold Spray Al-5% Mg Coatings for the Corrosion Protection of Magnesium Alloys. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, 20(6), 1352-1358 [cit. 2021-4-30]. ISSN 1059-9630. Dostupné z: doi:10.1007/s11666-011-9675-4
 41. ŠUSTR, Michal, Jaroslav ZACAL, Peter DOSTÁL, Oldrich CERNÝ, Miroslav PRISTAVKA, David DOBROCKÝ, Stefan GASPAR a Jan PASKO. Acoustic Emission of Corroded Weldments During Tensile Test. *Management Systems in Production Engineering* [online]. 2019, 27(4), 211-216 [cit. 2021-04-30]. ISSN 2450-5781. Dostupné z: doi:10.1515/mspe-2019-0033
 42. ZACAL, Jaroslav, Petr DOSTÁL, Michal ŠUSTR a David DOBROCKÝ. Acoustic Emission During Tensile Testing of Composite Materials. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* [online]. 2017, 65(4), 1309-1315 [cit. 2021-04-26]. ISSN 12118516. Dostupné z: doi:10.11118/actaun201765041309
 43. ZACAL, Jaroslav, Petr DOSTÁL a Michal ŠUSTR. Acoustic Emission with Testing the Pressure Resistance and Structural Integrity in Mineral Feeds. *Acta Technologica Agriculturae* [online]. 2015, 18(4), 122-125 [cit. 2021-04-26]. ISSN 1338-5267. Dostupné z: doi:10.1515/ata-2015-0024
 44. DOSTÁL, Petr, Michal ČERNÝ, Jaroslav LEV a David VARNER. Proportional monitoring of the acoustic emission in crypto-conditions. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* [online]. 2014, 59(5), 31-38 [cit. 2021-04-26]. ISSN 12118516. Dostupné z: doi:10.11118/actaun201159050031
 45. Cold Spraying. In: *Impact-innovations.com*. [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://impact-innovations.com/en/portfolio-item/impact-spray-system-5-11/>
 46. LI, Chang-Jiu, Wen-Ya LI a Hanlin LIAO. Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2006, 15(2), 212-222 [cit. 2021-5-1]. ISSN 10599630. Dostupné z: doi:10.1361/105996306X108093
 47. Rozbrusovacia píla. Super User (2018) *MSX250 Series*. In: *LECO Corporation*. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://cz.leco.com/product/msx250-series>
 48. Rezný kotúč. Cut-off Wheel 54A25, 250 mm (10") dia. x 1.5 mm x 32 mm dia. 10 pcs. In: *Struers.com*. [online]. [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: [https://e-shop.struers.com/US/EN/products/Cutting/Alumina_cut-off_wheels/Cut-off_Wheel_54A25_250_mm_\(10\)_dia_x_15_mm_x_32_mm_dia_10_pcs\(40009112\).aspx](https://e-shop.struers.com/US/EN/products/Cutting/Alumina_cut-off_wheels/Cut-off_Wheel_54A25_250_mm_(10)_dia_x_15_mm_x_32_mm_dia_10_pcs(40009112).aspx)
 49. Zariadenie na testovanie korózie. In: *Gebr. Liebisches GmbH and Co, K. G* [online]. Bielefeld. [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <https://www.liebisches.com/Produkte/korrosionspruefgeraete/truhengerate.php>

50. KEKYRAS, S., C., WILCOX, S., J., BORTHWICK, W., D., K., REUBEN, R., L. Acoustic Emission monitoring of Turning Operations using PVdF Film and PZT Sensors. AEWG 35. Boston 1991, p. 72 – 79
51. J. Szelazek: Elektromagneto-akustické ultrazvukové převodníky - konstrukční příklady a použití. ASNT: Materials Evaluation. 1996, vol. 54 (8), s. 926 – 934.
52. Snímač AE Dakel - MTR-15/MTPA-15. In: *Dakel.cz*. [online]. [cit. 2021-05-24]. Dostupné z: <http://www.dakel.cz/index.php?pg=prod/sens/mtr15>
53. VIII. Koroze Ocelový hřebík vystavený vzduchu a vlhkosti. In: *Docplayer.cz*. [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/9080515-Viii-koroze-ocelovy-hrebik-vystaveny-vzduchu-a-vlhkosti.html>
54. GÜNER, Metin a Mehmet Melih ÖZBAYER. Wear and its effects in cetrifugal pumps. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi* [online]. 569-582 [cit. 2021-5-20]. ISSN 1308-7576. Dostupné z: doi:10.29133/yyutbd.518139
55. *Materials Science and Engineering 9th Edition*. CALLISTER D. William. Cham: Wiley, [2013]. ISBN-13: 978-1118324578
56. Čo je to stýkač ?. In: *Electrical4u.net*. [online], 2020 [cit 2021-5-20]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.net/contactors/what-is-contactors-construction-working-operation/>
57. Produktový dátový hárok pre stýkač 3RT1015-2AP04-3MA0. In: *Siemens AG 2013* [online]. Mníchov, 2013 [cit 2021-5-20]. Dostupné z: <https://www.jork.shop/priloha.php?ak=56229>
58. Produktový dátový hárok pre stýkač 3RT1015-1AP04-3MA0 2no+2nc, 3kw/400v, Ac, P. J. 230v. In: *Siemens AG 2013* [online]. Mníchov, 2013 [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <https://datasheet.octopart.com/3RT1015-1AP04-3MA0-Siemens-datasheet-14367803.pdf>

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

Skratky:

IACS	Z angl. International Anneal Copper Standard. Medzinárodný štandard žihanej medi.
CAD	Z angl. Computer-aided design. Počítačom podporované projektovanie.
CAM	Z angl. Computer-aided manufacturing. Počítačom podporovaná výroba.
ČSN	Československá štátna norma.
ISO	Z angl. International standard. Medzinárodná norma.
ČSN ISO	Česká technická norma, ktorá zavádza do sústavy Českých noriem medzinárodnú normu ISO.
AE	Akustická emisia.
PT	Priečne trhliny
VUT	Vysoké učení technické v Brně
m/s	meter za sekundu
K	Kelvin
μm	mikrometer
MPa	Megapascal
°C	stupeň Celzia
J/mol·K	Joule na mol Kelvin
°	stupeň
ns	nanosekunda
%	percento
kg/dm ³	kilogram na decimeter kubický
μΩm	mikroohm meter
MS/m	megasiemens na meter
mm	milimeter
mm/s	milimeter za sekundu
HV	Z angl. Vickers Hardness. Skúška tvrdosti podľa Vickersa.
g/l	gram na liter
g/cm ³	gram na centimeter kubický
dB	decibel
ppm	Z angl. parts per milion. Počet dielov na milión

Symbols:

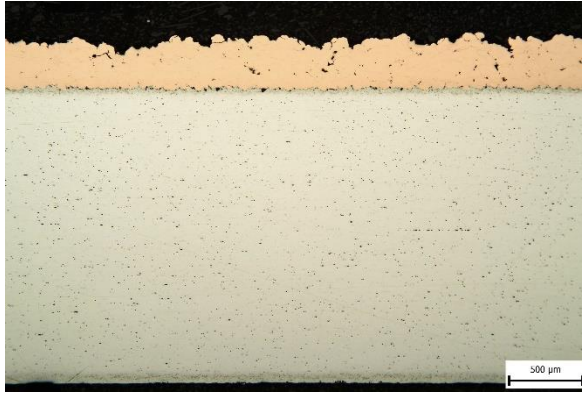
T	teplota	[K]
DE	efektivita depozície	[%]
m_s	konečná hmotnosť	[kg]
M_p	celková hmotnosť	[kg]
V_{crit}	kritická rýchlosť častíc	[m/s]
ρ	hustota	[kg/m ³]
T_m	teplota tavenia	[K]
T_{ref}	referenčná teplota	[K]
σ_{uts}	medzná hodnota pevnosti v ťahu	[Pa]
T_i	počiatočná teplota	[K]
ρ_p	hustota častíc	[kg/m ³]
c_p	merná tepelná kapacita častíc	[J/kg·K]
F_1, F_2	kalibračný materiálovo-závislý faktor	[-]
v	rýchlosť plynu	[m/s]
γ	pomer tepelnej kapacity špecifického plynu	[-]
R	plynová konštanta	[J/mol·K]
M_w	molárna hmotnosť	[kg/mol]
σ	merná elektrická vodivosť	[S/m]
ρ	merný elektrický odpor	[Ωm]
R_m	pevnosť v ťahu	[Pa]

ZOZNAM PRÍLOH

PRÍLOHA A - FOTOGRAFIE Z METALOGRAFICKÉHO ROZBORU	101
--	------------

Príloha A - Fotografie z metalografického rozboru

A.1 Vzorka 2 – etalónová, priblíženie 50x



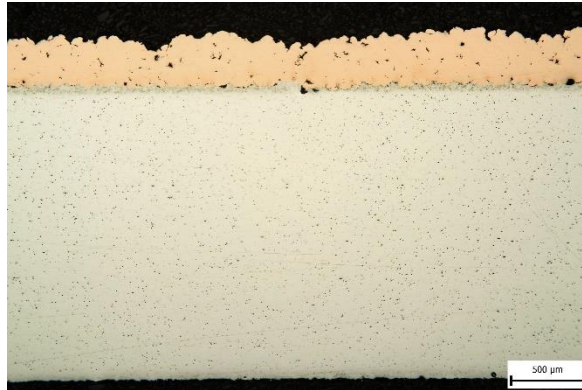
A.2 Vzorka 2 – etalónová, priblíženie 200x



A.3 Vzorka 2 – etalónová, priblíženie 400x



**A.4 Vzorka 1 – 100 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 50x**



**A.5 Vzorka 1 – 100 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 50x**



**A.6 Vzorka 1 – 100 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 400x**



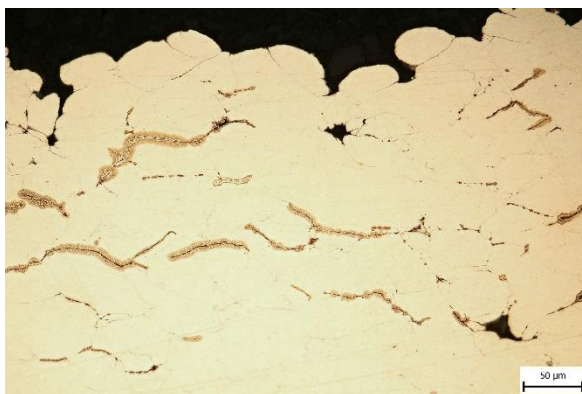
**A.7 Vzorka 1 – 100 hodín v soľnej komore,
priblíženie 400x**



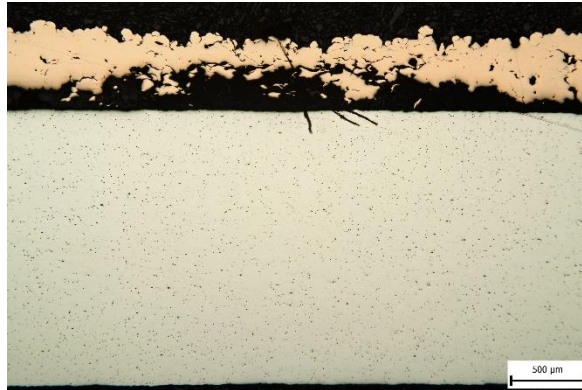
**A.8 Vzorka 1 – 100 hodín v soľnej komore,
priblíženie 400x**



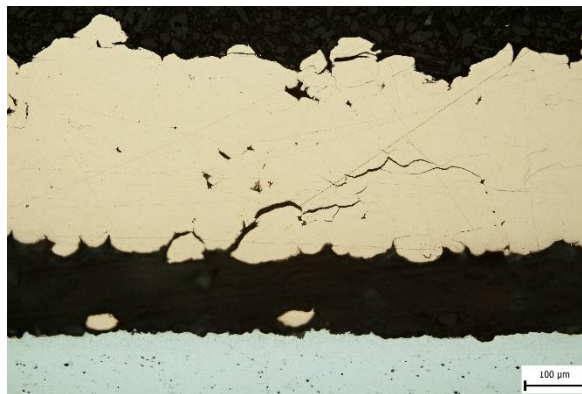
**A.9 Vzorka 1 – 100 hodín v soľnej komore,
presakovanie leštiacej kvapaliny,
priblíženie 400x**



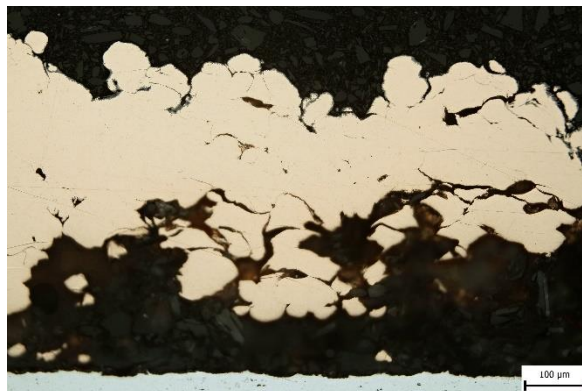
**A.10 Vzorka 4 – 300 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 50x**



**A.11 Vzorka 4 – 300 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 200x**



**A.12 Vzorka 4 – 300 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 200x**



**A.13 Vzorka 4 – 300 hodín v sol'nej komore,
priblíženie 200x**

